

**Plasmadiagnostik und Quantifizierung für die
laserinduzierte Plasmaspektroskopie**

D I S S E R T A T I O N

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Herr Dipl. Chem. Sven Merk

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr. Jan-Hendrik Olbertz

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät I

Prof. Stefan Hecht, Ph.D.

Gutachter/innen:

1. Prof. Ulrich Panne

2. Prof. Janina Kneipp

Tag der mündlichen Prüfung: 19.12.2012

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden neue Konzepte der kalibrationsfreien Analytik mit laser-induzierter Plasmaspektroskopie (LIBS) und der Plasmadiagnostik an laserinduzierten Plasmen entwickelt. Dafür wurden bereits bekannte Techniken auf ihre Schwachstellen und Beschränkungen untersucht und entsprechende Neuerungen vorgestellt, die entdeckten Mängel zu beseitigen.

In Computersimulationen konnte die CF-LIBS-Technik (calibration free LIBS) auf synthetische Plasmen angewandt werden, deren Eigenschaften vollständig bekannt und gezielt verändert wurden. So konnte der Einfluss aller Plasmaeigenschaften auf das quantitative Analysenergebnis untersucht werden. Diese Untersuchungen haben gezeigt, dass die vorhandene CF-LIBS-Technik nur semi-quantitative Ergebnisse liefern kann.

Eine Verbesserung der CF-LIBS konnte mit der Verwendung räumlich aufgelöster Spektren erreicht werden, da hier die Heterogenität des Plasmas überwunden werden kann. Durch Kombination dieser Vorgehensweise mit einer Plasmasimulation konnten deutlich stabilere Werte für die Plasmatemperatur und die Dichte, beides wichtige Faktoren bei der kalibrationsfreien, quantitativen Analyse, erhalten werden. Die bisher verwendete Methode zur räumlich aufgelösten Plasmaspektroskopie, die Abel Inversion, ist auf zylindrisch symmetrische Plasmen beschränkt. Schon leichte Störungen in dieser Symmetrie können zu fehlerhaften Ergebnissen führen.

Mit der in dieser Arbeit erfolgten Einführung der inversen Radontransformation als neue Technik der räumlich aufgelösten Plasmadiagnostik an laserinduzierten Plasmen, konnten erstmalig realitätsnahe Rekonstruktionen von Plasmen gestörter Symmetrie und intrinsischer Asymmetrie durchgeführt werden. Das eröffnet ein neues Feld in der Plasmadiagnostik und trägt zum besseren Verständnis laserinduzierter Plasmen bei. Dies ist der Grundstock für eine Weiterentwicklung der laserinduzierten Plasmaspektroskopie hin zu einer absoluten analytischen Methode.

Abstract

In this work, new concepts for the calibration free analysis by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and for plasma diagnostics on laser induced plasma have been developed. In the course of this, already known techniques were analyzed for weaknesses and limitations. New techniques, based these findings, were presented.

Using computer simulations of perfectly defined and entirely modifiable plasmas, the well known CF-LIBS (calibration free LIBS) technique was evaluated. The influence of all plasma parameters on the analysis result was investigated. It was shown that this technique, in its current form, is capable to deliver semi quantitative results only.

An improvement of CF-LIBS was achieved by the use of spatially resolved measurements, overcoming the plasma heterogeneity. Combination of this approach with plasma simulation to find the parameters temperature and density, both important factors in calibration free analytics, much more stable results could be obtained. However, the well known technique for spatially resolved plasma investigation, the Abel Inversion, is limited to cylindrically symmetric plasmas only. Even weak disturbances of such symmetry can lead to major errors in the results.

Using the inverse Radon Transformation, which is being introduced to plasma diagnostics on laser induced plasma by the present work, the first close to reality reconstructions and investigations of plasma with disturbed symmetry and even intrinsic asymmetry were conducted. This opens a new field in plasma diagnostics and helps to a better understanding of laser induced plasmas in general. It forms the foundation of further development of laser induced breakdown spectroscopy to become an absolute method.

Danksagung

Die Möglichkeit diese Arbeit überhaupt anfertigen zu können und die großen Freiheiten, mit denen ich mich dabei entwickeln konnte, verdanke ich Ulrich Panne. Ihm und meinem direkten Betreuer Igor Gornushkin verdanke ich nicht nur einen tollen Arbeitsplatz mit einer guten Atmosphäre. Ich konnte viel lernen und habe während meiner Arbeit immer die Möglichkeit zum Gespräch vorgefunden.

Für die Kooperation bei einzelnen Themengebieten, die ich im Laufe meiner Promotion bearbeitet habe, schulde ich einigen Personen besonderen Dank. Dazu gehören Elisabetta Tongnoni für die Zusammenarbeit an den Untersuchungen der CF-LIBS mit der Originalsoftware (und für ein großartiges italienisches Abendessen), Nicoló Omenetto, für die Möglichkeit drei Monate an der University of Florida zu arbeiten und Dan Shelby für die dortige Zusammenarbeit, Sergei Shabanov für die mathematische Unterstützung bei der Entwicklung der ersten Radontomographen und Aleksandr Demidov, mit dem ich bei der Monte-Carlo-Simulation Abel invertierter Spektren zusammengearbeitet habe. Außerdem möchte ich Jens Riedel dafür danken, dass er in Windeseile die ganze Arbeit korrekturgelesen hat, was mir sehr geholfen hat.

Man kann in einem Absatz gar nicht auflisten, wie groß mein Dank an meine Freundin Virginia Joseph ist. Sie hat mir dazu verholphen, im richtigen Moment abzuschalten oder auch weiter zu machen. Außerdem haben die fachlichen Diskussionen mit ihr oft dazu beigetragen, die eigenen Gedanken noch einmal zu hinterfragen und damit das Verständnis zu verbessern.

Selbstverständlich haben auch noch Andere, vor allem mit Gesprächen, zum Gelingen beigetragen. Dafür gilt mein Dank meiner ganzen Arbeitsgruppe, wobei ich besonders meine Bürokollegen Anna Matiaske und Andreas Kühn hervorheben möchte, die nicht nur Kollegen, sondern echte Freunde geworden sind.

Und da zu einer gelungenen Arbeitszeit auch eine gelungene Freizeit zur Erholung gehört, möchte ich mich bei allen meinen Freunden, insbesondere Manuel und Janika Gensler bedanken, mit denen wir unzählige Wochenenden verbracht haben und noch immer verbringen.

Nicht zu vergessen ist meine Familie, die mich immer mit allem unterstützt hat und die immer für mich da ist.

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Motivation und Zielstellung | 11 |
| 2 | Theorie | 15 |
| 2.1 | Physikalische Grundlagen laserinduzierter Plasmen..... | 15 |
| 2.1.1 | Bildung eines laserinduzierten Plasmas..... | 15 |
| 2.1.2 | Stationäres Plasma..... | 16 |
| 2.1.3 | Lokales thermodynamisches Gleichgewicht..... | 17 |
| 2.1.4 | Boltzmann-Verteilung | 18 |
| 2.1.5 | Saha-Gleichung | 18 |
| 2.2 | Spektrale Übergänge | 19 |
| 2.2.1 | Intensität | 19 |
| 2.2.2 | Verbreiterungseffekte..... | 21 |
| 2.2.3 | Absorptionseffekte | 22 |
| 2.3 | Plasamodellierung..... | 24 |
| 2.3.1 | Monte-Carlo-Optimierung der Eingangsparameter | 25 |
| 2.4 | Bestimmung von Plasmaparametern..... | 26 |
| 2.4.1 | Temperatur | 26 |
| 2.4.2 | Speziesdichten | 27 |
| 2.4.3 | Elektronendichte..... | 28 |
| 2.5 | Quantifizierung bei LIBS | 29 |
| 2.5.1 | Klassische Kalibriermethoden..... | 29 |
| 2.5.2 | CF-LIBS..... | 30 |
| 2.6 | Doppelpuls LIBS | 33 |
| 2.6.1 | Kollineare Doppelpulstechnik | 34 |
| 2.6.2 | Orthogonale Doppelpulstechniken..... | 34 |
| 2.7 | Methoden zur räumlichen Auflösung der Plasmastruktur..... | 35 |
| 2.7.1 | Abelinversion | 35 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 2.7.2 | Inverse Radontransformation..... | 39 |
| 3 | Verwendete Geräte und Software | 45 |
| 3.1 | Methoden zur Datenanpassung und Auswertung | 47 |
| 3.1.1 | Glättung | 47 |
| 3.1.2 | Basislinienkorrektur | 47 |
| 3.1.3 | Normierung..... | 48 |
| 4 | Ergebnisse und Diskussion | 49 |
| 4.1 | Leistungsfähigkeit von kalibrationsfreier LIBS (CF-LIBS) | 49 |
| 4.1.1 | Simulationsbedingungen | 49 |
| 4.1.2 | Statisches, homogenes Plasma..... | 52 |
| 4.1.3 | Statisches, inhomogenes Plasma..... | 56 |
| 4.1.4 | Dynamisches Plasma..... | 61 |
| 4.1.5 | Anwendung der originalen CF-LIBS Software LIBS++ | 67 |
| 4.1.6 | Zusammenfassung | 72 |
| 4.2 | Räumlich aufgelöste Plasmadiagnostik mit der Abel inversion | 73 |
| 4.2.1 | Vergleich der durch Abel inversion orts aufgelösten traditionellen Plasmadiagnostik mit der Diagnostik durch Monte-Carlo-Optimierung anhand eines Plasmamodells..... | 73 |
| 4.2.2 | Abel inversion von kollinearen Doppelpulsplasmen | 88 |
| 4.2.3 | Zusammenfassung | 91 |
| 4.3 | Plasmatomographie mittels inverser Radontransformation | 93 |
| 4.3.1 | Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Tomographie | 93 |
| 4.3.2 | Vergleich der inversen Radontransformation mit der Abel inversion symmetrischer Plasmen..... | 107 |
| 4.3.3 | Tomographische Untersuchung orthogonaler Doppelpulsplasmen | 118 |
| 4.3.4 | Zusammenfassung | 128 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 5 | Schlussfolgerung und Ausblick | 129 |
| 6 | Anhang..... | 133 |
| 6.1 | Tabellen verwendeter Linien und Parameter | 133 |
| 6.2 | Abkürzungsverzeichnis | 143 |
| 6.3 | Publikationsverzeichnis | 145 |
| 6.4 | Selbstständigkeitserklärung | 147 |
| 6.5 | Abbildungsverzeichnis | 148 |
| 6.6 | Tabellenverzeichnis | 154 |
| 6.7 | Literaturverzeichnis | 156 |

1 Motivation und Zielstellung

Die laserinduzierte Plasmaspektroskopie (LIBS, engl.: Laser induced Breakdown Spectroscopy) ist eine elementanalytische Methode aus dem Bereich der optischen Atomemissionsspektroskopie^{1,2}. Zur Plasmabildung wird hier ein gepulster Laserstrahl, der mit Hilfe einer Linse auf das zu untersuchende Material fokussiert wird, verwendet. Dabei finden in der Regel Nd:YAG Laser mit Impulsdauern im ns- bis fs-Bereich Verwendung. Typische Leistungsdichten, die hier erreicht werden, sind $\sim 10 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ ³. Der Laserstrahl wird absorbiert und führt zu einer Erhitzung der Probe bis zur Verdampfung und Plasmabildung. Im transienten Plasma wird das verdampfte Material nahezu vollständig atomisiert und teilweise durch Multiphotonenabsorption und Kaskadenionisation ionisiert⁴. Die Energieniveaus der Atome und Ionen werden, sofern ein thermodynamische Gleichgewicht vorliegt, entsprechend der Boltzmann-Verteilung besetzt. Von dort erfolgt eine Relaxation, bei der Emission definierter Wellenlänge beobachtet werden kann, die Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung der Probe erlaubt.

Die Vorteile von LIBS liegen darin, dass für die Methode selbst keinerlei Probenpräparation notwendig ist. Jedes Material kann selbst aus großen Entfernungen analysiert werden⁵. Die Methode wird als quasi zerstörungsfrei⁶ erachtet, was bedeutet, dass die Ablationskrater nur sehr klein sind. Die Probe bleibt in ihrer ursprünglichen Form erhalten. Dies ist ein Vorteil gegenüber anderen analytischen Verfahren, vor allem nasschemischen Verfahren, bei welchen ein Aufschluss der Probe erfolgen muss. Außerdem kann durch den Wegfall der Probenpräparation eine vollständige Analyse innerhalb weniger Sekunden durchgeführt werden. Es ist außerdem möglich, LIBS mit molekülspektroskopischen Verfahren wie der Raman Spektroskopie zu koppeln⁷ um so eine ganzheitliche Analytik durchführen zu können. Die geringe Größe der beprobten Fläche ermöglicht eine orts aufgelöste Messung. Durch Miniaturisierung der verwendeten Geräte können tragbare LIBS-Apparaturen für den Einsatz im Feld hergestellt werden⁸, was ein großer Vorteil gegenüber den gängigen Methoden wie z.B. LA-ICP-MS ist. Ein Nachteil von LIBS ist, dass die Messungen mit teils hohen Unsicherheiten von 5-10 %² behaftet sind. Daraus ergeben sich Nachweisgrenzen im

Bereich von 10-100 ppm⁹. Diese sind im Vergleich zu anderen elementspezifischen Methoden wie LA-ICP-MS, mit denen Nachweisgrenzen im ppt Bereich erreicht werden können², hoch. Wie bei anderen analytischen Methoden auch, können weitere Komponenten der Probe das Analysenergebnis des Analyten beeinflussen (Matrixeffekt). Daher ist typischerweise die Kalibrierung eines LIBS Systems mit Standards, die der Probe ähneln, notwendig.

LIBS hat, wie einige andere spektroskopische Methoden auch, das Potential, sich zu einer absoluten Methode zu entwickeln². Dabei handelt es sich um Methoden, bei denen der Zusammenhang zwischen der gemessenen physikalischen Größe (die Intensität des Signals) und der Probenkonzentration als Funktion dargestellt werden kann. Die Vorteile sind, dass die Beeinflussung der Messung durch den Matrixeffekt verstanden werden könnte und die Aufstellung von Kalibriergeraden für jedes Element in jeder Matrix entfällt. Desweiteren böte dies die Möglichkeit, LIBS an Orten durchzuführen, an denen eine matrixangepasste Kalibrierung in dem Ausmaß wie sie im Labor angewandt werden kann, nicht möglich ist. Solche mobilen Anwendungen sind von großem Interesse für die Entwicklung von LIBS. Beispiele hierfür sind das ChemCam-Projekt, bei dem LIBS auf dem Mars Rover Curiosity installiert wurde¹⁰ oder Anwendungen bei der Untersuchung von Kulturgütern^{11, 12}. Im Jahr 1999 haben Ciucci et al.¹³ einen vielversprechenden Algorithmus vorgestellt, der eine solche Anwendung möglich machen sollte. Bei der Anwendung des ursprünglich auf Boltzmann Plots (siehe Abschnitt 2.4.1) basierenden Algorithmus der so genannten kalibrationsfreien LIBS (CF-LIBS, engl.: calibration free LIBS) werden die Intensitätsverhältnisse von Spektrallinien eines Elements als Funktion der Temperatur und Dichte ausgewertet. Aus den für jedes Element bestimmten Dichten können anschließend Konzentrationsverhältnisse berechnet werden. Dieser Ansatz wurde im Laufe der Zeit auf Saha-Boltzmann Plots und Multi-Element Saha-Boltzmann Plots ausgeweitet, um durch die Vergrößerung des Energiebereiches der untersuchten Spektrallinien eine Erhöhung der Präzision zu erzielen¹⁴. Auch Zusatzalgorithmen zur Korrektur von Selbstabsorption^{3, 15} wurden hinzugefügt. Bis heute bleibt die Weiterentwicklung kalibrationsfreier Methoden für LIBS ein wichtiges Thema, da die Unsicherheiten vor allem bei nicht metallischen Proben und

bei Spurenelementen mit den vorhandenen Methoden mehr als 100 % betragen kann^{16, 17}.

Aufgrund unterschiedlicher Eigenschaften der Elemente einer Probe wie z.B. Siedepunkt, Masse und Bindungsenergien kann es dazu kommen, dass die Plasmazusammensetzung nicht der Stöchiometrie der Probe entspricht¹⁸ und es zu einer räumlichen Ungleichverteilung der unterschiedlichen Spezies im Plasma kommt. Außerdem verändert das laserinduzierte Plasma (LIP) im zeitlichen Verlauf nach der Entstehung aufgrund von Vermischung mit der Atmosphäre seine Zusammensetzung. Es ist sehr kurzlebig (einige Mikrosekunden) und erlebt in dieser Zeit sehr schnelle Veränderungen seiner physikalischen Eigenschaften wie Temperatur, Dichte, Größe, Element- und Speziesverteilung und die damit verbundene Emissivität. Alle diese Effekte beeinflussen auch das Analyseergebnis, da das analysierte Objekt das Plasma und nicht die Probe selbst ist. Das Verständnis dieser Entwicklungen und Untersuchungen zu den Möglichkeiten diese zu beeinflussen, sind nach wie vor Gegenstand der aktuellen Forschung^{16, 19-22}.

Das Ziel dieser Arbeit ist, durch die Verbesserung des Verständnisses von laserinduzierten Plasmen, die Weiterentwicklung von LIBS als etablierte analytische Methode voranzutreiben. Zu diesem Zweck werden die bereits vorhandenen plasmadiagnostischen Techniken auf ihre Leistungsfähigkeit und Schwachstellen geprüft. Die CF-LIBS als analytische Technik wird mit neuen Ansätzen wie der Monte-Carlo-Simulation zur kalibrationsfreien Analytik kombiniert und verglichen, um neue Möglichkeiten zu erschließen. Die Etablierung der inversen Radontransformation als Werkzeug der orts aufgelösten Plasmadiagnostik anstatt der bekannten Abelinversion ermöglicht verbesserte Einsichten in experimentelle Plasmen. Hiermit können die bereits vorhandenen Erkenntnisse zur Beschaffenheit laserinduzierter Plasmen präzisiert werden. Außerdem ermöglicht diese Technik erstmalig die orts aufgelöste Untersuchung asymmetrischer Plasmen, wie sie z. B. bei orthogonalen Doppelpulsen gebildet werden.

2 Theorie

2.1 Physikalische Grundlagen laserinduzierter Plasmen

Für das Verständnis der Abläufe bei der laserinduzierten Plasmaspektroskopie müssen einige Eigenschaften von Plasmen berücksichtigt werden, die im Folgenden erklärt werden sollen.

2.1.1 Bildung eines laserinduzierten Plasmas

Laserinduzierte Plasmen (LIP, engl.: laser induced plasma) können sowohl in Gasen und Flüssigkeiten²³ als auch auf Feststoffen erzeugt werden. Bei LIBS werden sie am häufigsten für die Analyse von Feststoffen und seltener für die Analyse von Flüssigkeiten verwendet^{24,25}. Verantwortlich für die Plasmabildung ist die inverse Bremsstrahlung, welche zu einer Erhitzung des Materials führt. Hierfür sind freie Ladungsträger, i.d.R. Elektronen, erforderlich. In einem Gas erfolgt die Bildung von freien Elektronen über Multiphotonenprozesse oder Kaskadenionisationen⁴. Im Falle von nicht leitenden Feststoffen, bei denen keine freien Elektronen zur Verfügung stehen, müssen diese erst durch Bildung von Elektronen-Loch-Paaren erzeugt werden²⁶. Deshalb ist bei solchen Materialien eine höhere Bestrahlungsstärke für das Erzeugen eines Plasmas erforderlich, als bei Metallen⁹. In diesem Fall wechselwirken die elektromagnetischen Wellen der Laserstrahlung mit den freien Elektronen im Leitungsband. Durch inverse Bremsstrahlung werden die Elektronen beschleunigt und die Probe heizt sich auf^{27,28}. Die hohen Temperaturen von mehreren zehntausend Kelvin¹ führen zum Schmelzen und der Verdampfung des Materials und zur nahezu vollständigen Atomisierung und z. T. auch Ionisierung des verdampften Materials.

Aufgrund der unterschiedlichen zugrundeliegenden Prozesse haben verschiedene Laserparameter einen Einfluss auf die Plasmabildung. Besonders einflussreiche Parameter sind dabei die Wellenlänge, die Pulsenergie und die Pulsdauer. Eine mit der Absorption der Probe resonante Laserwellenlänge führt in allen Fällen zu einer effektiveren Absorption und somit zu einer effizienteren Plasmabildung (RLIBS, resonance LIBS)²⁹⁻³¹.

Der Charakter der strahlenden Emission des Plasmas verändert sich im Laufe der Plasmaentwicklung. In den ersten Nanosekunden (je nach Bestrahlungsstärke und Medium auch hunderte ns)³², entstammt ein Großteil des emittierten Lichts der Rekombination von Elektronen und Ionen und Bremsstrahlung, und ist nicht elementspezifisch. Diese Strahlung wird als Kontinuumsstrahlung bezeichnet. Nach dieser Zeit ist die Kontinuumsstrahlung durch Relaxation so weit abgeklungen, dass die element- und speziesspezifischen Emissionen (spezifisch für unterschiedliche Ionisationszustände eines Elements) überwiegen. Diese lassen Rückschlüsse auf die Zusammensetzung der Probe zu.

2.1.2 Stationäres Plasma

Im thermodynamischen Gleichgewicht (TE, engl.: thermodynamic equilibrium) kann der physikalische Zustand eines heißen Gases oder Plasmas anhand einiger weniger Parameter beschrieben werden. Diese sind die Temperatur, der Druck und im Falle von Gemischen die stöchiometrische Zusammensetzung³³. In der Regel wird dabei davon ausgegangen, dass sich diese Eigenschaften im Zeitraum der Untersuchung nicht ändern, das Plasma also stationär ist, und dass sie für das ganze Plasma gelten, es also homogen ist. Im Gleichgewicht erfolgt jeder Prozess genauso häufig wie sein umgekehrter Prozess³³, d.h. die Geschwindigkeitskonstanten N_{\rightarrow} und N_{\leftarrow} von An- und Abregungsprozessen sind gleich. Bei den möglichen Prozessen handelt es sich vorrangig um:

a) Emission und Absorption von Spektrallinien

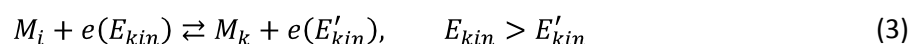


wobei M symbolisch für eine am Übergang beteiligte Spezies im i -ten bzw. k -ten Energieniveau steht.

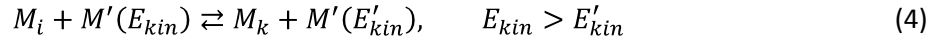
b) Photorekombination und Photoionisation



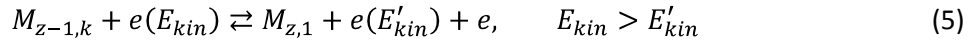
c) Anregung und Relaxation durch freie Elektronen



d) Anregung und Relaxation durch schwere Partikel



e) Ionisierung durch Elektronen und Drei-Partikel-Rekombinationen³³



2.1.3 Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

Existiert ein Temperaturgradient, ist das Plasma nicht mehr homogen. Durch den Gradienten kommt es zum Transport von Energie, wodurch nicht mehr das gesamte Plasma als im Gleichgewicht betrachtet werden kann. Jedoch ist es noch immer möglich, dass kleine Bereiche im Plasma für sich im Gleichgewicht sind. Dann spricht man von einem lokalen thermodynamischen Gleichgewicht (LTE, engl.: local thermodynamic equilibrium). Um diesen Zustand einzunehmen, ist eine notwendige Bedingung, dass Stöße mit Elektronen gegenüber strahlenden Übergängen dominieren³³⁻³⁵. So kann sichergestellt werden, dass die Einstellung eines Gleichgewichtes nach kleinen Veränderungen des Systems aufgrund eines Nichtgleichgewichts der strahlungsgetriebenen Prozesse a und b in Abschnitt 2.1.2 in stationären Plasmen durch Stöße erfolgen kann, ohne dass dabei die stoßgetriebenen Prozesse c bis f in Abschnitt 2.1.2 wesentlich beeinflusst werden. Dafür ist wiederum eine notwendige Bedingung, dass ein Minimum an Elektronendichte überschritten wird. Eine Möglichkeit um zu bestimmen, ob die vorhandene Elektronendichte n_e für ein LTE hoch genug ist, ist das empirisch abgeschätzte McWhirter Kriterium³⁶,

$$n_e \geq 1.6 \cdot 10^{12} \cdot T^{1/2} (\Delta E)^3 \text{ cm}^{-3} \quad (6)$$

wobei die höchste Energiedifferenz ΔE [eV] des betrachteten Systems bei einer Temperatur T ausschlaggebend ist.

2.1.4 Boltzmann-Verteilung

Im Gleichgewicht sind die Energieniveaus eines Systems abhängig von der Temperatur entsprechend der Boltzmann Verteilung besetzt.

$$\frac{N_i}{N} = \frac{g_i}{Q(T)} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (7)$$

$$Q(T) = \sum_i g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (8)$$

Hier ist E_i das i -te Energieniveau, g_i ist dessen Entartung und $Q(T)$ ist die Zustandssumme, die Summe aller Zustände des Systems. N_i ist die Besetzungszahl des i -ten Energieniveaus und N die Zahl aller beteiligten Teilchen. k_B ist die Boltzmann Konstante.

2.1.5 Saha-Gleichung

Die Boltzmann-Verteilung Gl. 7 erlaubt nur Aussagen über die Besetzung von Energieniveaus einer Spezies im Plasma. Die Saha-Gleichung setzt Spezies unterschiedlicher Ionisierung in Beziehung zueinander. Sie gibt das Verhältnis der Besetzungszahlen zweier aufeinanderfolgender Ionisationsstufen wieder³³. Unter der Annahme, dass nur nicht und einfach ionisierte Spezies vorkommen, kann sie vereinfacht werden:

$$\frac{n_e \cdot n^+}{n^0} = S(T) = \frac{2Q^+}{Q^0} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} e^{-\frac{(\chi - \Delta\chi)}{k_B T}} \quad (9)$$

Im linken Teil der Gleichung entspricht n_e die Elektronendichte und n^+ bzw. n^0 stehen für die Dichte der Atom- und Ionenspezies. Der rechte Teil wird oft auch verkürzt als $S(T)$ geschrieben und beinhaltet die Zustandssummen beider Spezies Q^+ und Q^0 , χ ist die Ionisierungsenergie, $\Delta\chi$ ist der Defekt der Ionisierungsenergie, welcher mit $\Delta\chi = \left(\frac{n_e}{T}\right)^{1/2}$ angegeben wird, m_e bezeichnet die Elektronenmasse und h ist das Plancksche Wirkungsquantum.

2.2 Spektrale Übergänge

2.2.1 Intensität

Die Menge an Energie in Form von Licht einer bestimmten Frequenz ν , welches eine bestimmte Fläche A aus einem Raumwinkel Ω in einer Zeit t durchtritt, nennt man Intensität, welche in $W \cdot cm^{-2}$ angegeben wird (Gl. 10).

$$I_\nu = \frac{\Delta E}{\Delta t \cdot \Delta A \cdot \Delta \Omega \cdot \Delta \nu} \quad (10)$$

Im vereinfachten Fall, in welchem Licht, welches sich durch ein optisch homogenes Medium (konstanter Absorptionskoeffizient, konstante Emissivität) in einer Sichtlinie auf den Detektor zu bewegt, kann die Intensität an einer bestimmten Position x mit der Strahlungs-Transfer-Gleichung (Gl. 11) wiedergegeben werden.

$$\Delta I(x) = \varepsilon_\nu \cdot \Delta x - \kappa_\nu \cdot I_\nu \cdot \Delta x \quad (11)$$

$$\varepsilon_\nu = \frac{\Delta E}{\Delta t \cdot \Delta V \cdot \Delta \Omega \cdot \Delta \nu} \quad (12)$$

Hier ist ε_ν ist die Emissivität (Gl. 12) und I_ν die Intensität aus Gl. 10. κ_ν ist der Absorptionskoeffizient des Mediums (Abbildung 2-1).

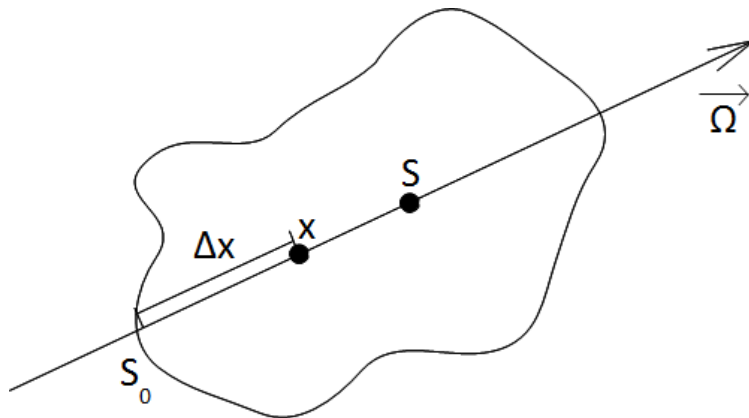


Abbildung 2-1: Veranschaulichung der Integrationsgrenzen von Gleichung 15. $\vec{\Omega}$ ist der Richtungsvektor der Beobachtung.

Der Unterschied zwischen Gl. 12 und Gl. 10 besteht darin, dass in Gl. 12 nicht der Lichtdurchfluss durch eine Fläche A , sondern der Lichtaustritt aus einem Volumen V betrachtet wird. Das Kirchhoffsche Strahlungsgesetz³⁷ sagt für den Fall, dass das lokale thermodynamische Gleichgewicht (Abschnitt 2.1.3) gilt, dass der gerichtete spektrale Absorptionsgrad gleich dem gerichteten spektralen Emissionsgrad ist. Daher kann die

Emissivität bei einer bestimmten Frequenz als Produkt des Absorptionskoeffizienten und B_ν^b , der Planckschen Gleichung der Schwarzkörperstrahlung^{33, 38} bei dieser Frequenz, geschrieben werden.

$$\varepsilon = \kappa_\nu \cdot B_\nu^b \quad (13)$$

$$B_\nu^b = \frac{2\pi h \nu^3}{c^2} \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)^{-1} \quad (14)$$

Nach einigen Umformungen und nach Ersetzen von ε mit Gl. 13 erhält man die vollständige Lösung der Gleichung des Strahlungstransfers.

$$I_\nu = \int_{s_0}^s \kappa_\nu(x) \cdot B_\nu^b \cdot e^{-\int_x^s \kappa_\nu(x') dx'} dx \quad (15)$$

Die Integrationsgrenzen x , s_0 und s sind in Abbildung 2-1 verdeutlicht.

Ist das Plasma homogen und im thermodynamischen Gleichgewicht, sind alle physikalischen Parameter über den gesamten beobachteten Bereich konstant. Nimmt man außerdem an, dass der vollständige Plasmadurchmesser beobachtet wird ($s_0 = 0$; $s = l$ wobei l die Weglänge des Lichts durch das Plasma ist), so ergibt sich nach Umformung:

$$I_\nu = \kappa_\nu \int_0^l B_\nu^b \cdot e^{-\kappa_\nu \int_x^l dx'} dx = B_\nu^b (1 - e^{-\kappa_\nu l}) \quad (16)$$

Als zweite Näherung wird nun angenommen, dass das homogene Plasma optisch dünn ist, also $\kappa_\nu l \ll 1$ gilt.

$$I_\nu = \kappa_\nu \cdot B_\nu^b \cdot l \quad (17)$$

Nach Ersetzen von κ_ν und B_ν^b in Gl. 17, Integration über den Raumwinkel und über die ganze Breite der Spektrallinie ergibt sich ein Zusammenhang zwischen Intensität und der Dichte und Temperatur:

$$I = h\nu_{ik} A_{ik} \frac{g_i}{Q(T)} n e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \cdot l \quad (18)$$

Diese Gleichung gibt darüber Auskunft, wie intensiv eine Linie bei einer bestimmten Anregungstemperatur T , optischer Weglänge l und Speziesdichte ausgeprägt ist. g_i , A_{ik} , E_i und ν_{ik} sind emissionslinienspezifische Parameter: Entartung des oberen Energieniveaus, Übergangswahrscheinlichkeit nach Einstein³⁹, Energie des oberen Energieniveaus und Frequenz des Übergangs vom i -ten zum k -ten Energieniveau. Außerdem

enthält die Gleichung den Parameter $Q(T)$, welcher die Zustandssumme der betrachteten Spezies bei der gegebenen Temperatur ist.

Die Intensität I ist das Integral über das gesamte Linienprofil. Anhand dieser Gleichung kann keine Aussage darüber getroffen werden, wie die Linie durch die Elektronendichte oder die Temperatur (siehe Abschnitt 2.4.1) in ihrer Form oder Lage verändert wurde.

2.2.2 Verbreiterungseffekte

Bei der Herleitung von Gl. 18 wurde über die gesamte Linie integriert. Die Form dieser Linie ist gegeben durch das normierte Linienprofil⁴⁰ $P(\Delta\omega)$ für das Gl. 19 gilt.

$$\int_{-\infty}^{+\infty} P(\Delta\omega) d\Delta\omega = 1 \quad (19)$$

$\Delta\omega$ ist der Abstand vom Zentrum der Linie. Dieses Profil verändert den Absorptionskoeffizienten einer Linie entsprechend

$$\kappa(\Delta\omega) = \frac{\pi e^2}{m_e c} f N_k \frac{P(\Delta\omega)}{2\pi} \quad (20)$$

mit der Elementarladung e , Elektronenmasse m_e und Lichtgeschwindigkeit c . f ist die Oszillatorstärke und N_k die Population des Ausgangsenergieniveaus⁴⁰.

Verschiedene Effekte können zu einer Linienverbreiterung führen: Die natürliche Linienbreite ohne Einflüsse von Verbreiterungseffekten ergibt sich unmittelbar aus der Unschärfe der beteiligten Energieniveaus²⁹.

$$\begin{aligned} h\Delta\nu \Delta t &\geq \hbar \\ \gamma_{nat} &= \frac{1}{2\pi} \left(\frac{1}{t_1} + \frac{1}{t_2} \right) \end{aligned} \quad (21)$$

Hier beschreibt $h\Delta\nu$ die Unschärfe eines Energieniveaus, Δt seine Lebensdauer und $\hbar = h/2\pi$. Die Variablen t_1 und t_2 sind die Lebensdauern zweier an einem Übergang beteiligter Energieniveaus. Mit dieser natürlichen Linienbreite falten sich nun unterschiedliche Verbreiterungen. Die Druckverbreiterung resultiert aus der Wechselwirkung der Spezies im Plasma. Hierdurch kommt es zu Veränderungen der beteiligten Energieniveaus und deren Lebensdauern z. B. durch van der Waals Wechselwirkungen, Atom-Ion- oder Ion-Ion-Wechselwirkungen.

Die Dopplerverbreiterung wird beobachtet, wenn sich die emittierenden Spezies relativ zur Ausbreitungsrichtung des Lichts bewegen. Stammt diese Bewegung aus thermischer Anregung, so kommt es über die kinetische Energie $E_{kin} = 1/2 M v^2$ zu einer Verbreiterung gemäß

$$\Delta\lambda_D = \sqrt{\frac{8 \cdot k_B \cdot \ln(2) \cdot T}{M \cdot c^2}} \cdot \lambda \quad (22)$$

mit $\Delta\lambda_D$, der Halbwertsbreite der Spektrallinie der Wellenlänge λ und M , der Masse des Teilchens²⁹. Dies resultiert aus der Maxwell-Boltzmann Geschwindigkeitsverteilung⁴¹ und ergibt ein gaußförmiges Linienprofil.

Der dominierende Verbreiterungseffekt bei LIPs ist die Starkverbreiterung. Sie resultiert in einem Lorentz-Profil der Linie. Dabei werden durch ein elektrisches Feld, verursacht durch Kollisionen mit den umgebenen Elektronen⁴², entartete Energieniveaus unterschiedlicher magnetischer Quantenzahlen aufgespalten²⁹. Diesen Effekt macht man sich bei der Bestimmung der Elektronendichte über die Linienbreite zu Nutze. Typische Linienbreiten sind hier im Bereich zwischen 10-100 pm zu finden. Näheres dazu ist in Abschnitt 2.4.3 beschrieben.

Die Überlagerung der Verbreiterungseffekte resultiert in einem Mischprofil aus Gauß- und Lorentz-Profil und heißt Voigt-Profil. Bei den meisten Untersuchungen, in denen die Linienbreite für plasmadiagnostische Zwecke an LIPs herangezogen wird, wird angenommen, dass die Dopplerverbreiterung deutlich geringer ausfällt, als die Starkverbreiterung^{34, 40, 42-44}. Beispielsweise beträgt die Dopplerverbreiterung für ArII 480.6 nm in einem der hier durchgeführten Experimente bei einer typischen Plasmatemperatur von 20000 K nach Gl. 22 0.0077 nm. Dies liegt deutlich unter der beobachteten Linienbreite von ~ 0.5 nm.

2.2.3 Absorptionseffekte

Strahlende Übergänge können sowohl von einem Energieniveau in ein höher gelegenes Energieniveau (Absorption) als auch umgekehrt (Emission) stattfinden^{37, 39}. Das hat zur Folge, dass ein emittiertes Photon von einem anderen Atom oder Ion im Plasma wieder absorbiert werden kann. Es resultiert in Selbstabsorption und Selbstumkehr, welche ein

Spezialfall der Selbstabsorption ist. Die Stärke, mit der dies geschieht, hängt neben der Übergangswahrscheinlichkeit von der Anzahl an Absorbern und den Besetzungszahlen der beteiligten Energieniveaus ab. Zusammen bestimmen sie die optische Dichte einer Linie, die das Verhältnis von emittierter Intensität zu detektierbarer Intensität wiedergibt.

Die Selbstabsorption ist ein Effekt, der sowohl bei homogenen als auch heterogenen Plasmen auftritt. Sie führt dazu, dass Kalibrierkurven in LIBS-Experimenten bei hohen Konzentrationen und der damit verbundenen hohen Anzahl an Absorbern nicht-linear verlaufen. Die Konzentration, ab der Selbstabsorption auftritt, ist sowohl vom Element als auch von der beobachteten Spektrallinie abhängig.

Im Falle der Selbstumkehr absorbieren kalte Atome der Umgebung oder der äußeren Schichten des Plasmas die Photonen eines sehr schmalbandigen Wellenlängenbereichs im Zentrum der emittierten Spektrallinie. Diese Absorption kann sowohl in der Kontinuumsmission des Plasmas als auch in den elementspezifischen Emissionslinien beobachtet werden und führt dazu, dass sich im Zentrum der Linie ein Intensitätsminimum wie bei der Fraunhoferabsorption ausbildet⁴⁵. Ist die Emission aufgrund von schwachen Stößen⁴⁰ frequenzverschoben, verbleibt die Selbstumkehr auf der ursprünglichen Wellenlänge, sodass sie nicht mehr im Zentrum der Emissionslinie liegt.

Absorptionseffekte müssen in den meisten Anwendungen der Emissionsspektroskopie berücksichtigt werden. Dafür können z.B. Korrekturalgorithmen verwendet werden^{3, 15, 46}. Hierzu gehören die Simulation des aufgrund von Selbstabsorption veränderten Intensitätsanstiegs, abhängig von der Speziesdichte, sowie der Vergleich der Intensitätsverhältnisse unterschiedlicher Linien einer Spezies mit den aus den physikalischen Linienparametern, wie Übergangswahrscheinlichkeit, Entartung und beteiligte Energieniveaus, zu erwarteten Intensitätsverhältnissen. Eine andere Möglichkeit Absorptionseffekte zu berücksichtigen ist, diese in Modelle einzugliedern und mit zu modellieren^{47, 48}. In wieder anderen Fällen bleibt keine andere Wahl, als die betroffenen Linien zu identifizieren und aus den Folgebetrachtungen auszuschließen. Die Identifikation von selbst-absorbierenden Linien anhand eines einfachen Spektrums ist allerdings meist nicht direkt und zuverlässig möglich⁴⁹, da eine Veränderung der Linienform erst bei sehr stark absorbierten Linien beobachtbar ist³.

Übergänge können sowohl anhand der beteiligten Energieniveaus als auch aufgrund des resultierenden Linienprofils als potenziell selbst-absorbierend klassifiziert werden. Linien, welche aus dem Grundzustand absorbieren können, sind sehr häufig selbst-absorbierend. Eine stark selbst-absorbierende Linie flacht an ihrem Maximum ab und wird breiter⁴⁵, da sie in ihrem Maximum durch die Schwarzkörperstrahlung begrenzt ist (vgl. Gl. 13). Die Linearität einer Kalibriergeraden bleibt jedoch der sicherste Hinweis darauf, dass eine Linie nicht selbst-absorbierend ist. Bei diesen Methoden wird die Selbstabsorption indirekt aus den gemessenen Spektren mit Hilfe mathematischer Modelle oder einer Kalibriergeraden unter Verwendung vieler Proben korrigiert bzw. abgeschätzt.

Eine experimentelle Methode, bei der die Selbstabsorption direkt ermittelt werden kann verwendet einen zusätzlichen Spiegel hinter dem Plasma. Dabei wird die Intensität einer Linie mit und ohne den zusätzlichen Spiegel bestimmt und verglichen. Licht welches vom Detektor weg gestrahlt wird, wird durch den zusätzlichen Spiegel reflektiert und ein zweites Mal durch das Plasma geleitet. Direkt in Richtung des Detektors emittiertes und reflektiertes Licht erreichen den Detektor überlagert, wodurch sich die Intensität bei Abwesenheit von Absorption verdoppelt. Eine geringere als der doppelten Intensität weist auf Selbstabsorption hin⁵⁰. Diese Methode ermöglicht als experimentelle Methode das zuverlässige Identifizieren selbst-absorbierender Linien, allerdings kann es aufgrund der, für die Hälfte des beobachteten Lichts, erhöhten Weglänge zu falsch positiven Ergebnissen kommen.

2.3 Plasmamodellierung

Da es sich bei der Entstehung und zeitlichen Entwicklung des Plasmas um einen sehr komplexen Vorgang handelt, können die transienten Eigenschaften des Plasmas nicht geschlossen analytisch behandelt werden. Stattdessen finden numerische Modelle Anwendung, bei denen die Berechnung der Plasmaeigenschaften iterativ basierend auf einer Anfangsannahme erfolgt.

Bei LIP/LIBS ist zwischen zwei generell unterschiedlichen Arten von Modellen zu unterscheiden. Eine Gruppe von Modellen beschäftigt sich mit dem Ablationsvorgang und der Entstehung des Plasmas^{27, 28, 51}, die andere Gruppe nimmt ein Plasma mit

definierten Starteigenschaften als gegeben an und untersucht die zeitliche Entwicklung dieses Plasmas^{47, 52-59}. Bei diesen Modellen ist ein für die Präzision der Startbedingungen besonders empfindlicher Parameter die Effizienz, mit der die eingestrahlte Laserenergie in das Plasma eingebracht wird. Diese muss abgeschätzt werden. Ein weiterer wichtiger Startparameter, welcher empirisch abgeschätzt werden muss, ist die anfängliche Form des Plasmas. Das beinhaltet die Verteilung von Temperatur und Dichte.

In der vorliegenden Arbeit wurde ein Plasmamodell der zweiten Gruppe verwendet²². Es vereint die mathematische Lösung dynamischer Prozesse wie Gasexpansion und Durchmischung und die Berechnung des Strahlungstransfers.

2.3.1 Monte-Carlo-Optimierung der Eingangsparameter

Bei der Monte-Carlo-Optimierung⁶⁰ werden die Eingangsparameter des Plasmamodells zufällig innerhalb eines bestimmten Bereichs variiert. Mit diesen Parametern werden Spektren berechnet, welche mit den experimentellen Spektren verglichen werden. Als Maß für die Ähnlichkeit der Spektren kann z.B. der Korrelationskoeffizient oder der euklidische Abstand der von den Punkten der Spektren gebildeten Vektoren im multidimensionalen Raum verwendet werden. Die Eingangsparameter der Simulation, in diesem Fall Temperatur, Elektronendichte und Speziesdichte, werden nun nacheinander zufällig variiert, bis keine Veränderung des Ergebnisses mehr beobachtet wird. Anschließend wird die Schrittweite der Optimierung verkleinert und der gesamte Vorgang wiederholt. Dieses Vorgehen wiederholt sich so lange, bis ein gegebener Grenzwert für die Zielgröße erreicht wird oder eine vorgegebene maximale Anzahl an Iterationen erreicht ist⁶⁰.

2.4 Bestimmung von Plasmaparametern

Plasmadiagnostik kann sowohl über Fluoreszenz⁶¹, Streuung⁶² oder andere Effekte, als auch durch Beobachtung der Emission erfolgen. Aus den Emissionslinien der Elemente in den Spektren können viele Informationen über die Eigenschaften des Plasmas direkt gewonnen werden.

Unter den vielen Eigenschaften, die ein bestimmtes Plasma charakterisieren, sind die Temperatur und die Elektronendichte die wohl wichtigsten Parameter. Um diese zu untersuchen, stehen vielfältige Methoden zur Verfügung³², von denen einige in diesem Abschnitt beschrieben werden.

2.4.1 Temperatur

Man kann in einem Plasma nicht von nur einer Temperatur sprechen. Vielmehr muss, aufgrund von Unterschieden in der Beweglichkeit, dem benötigten Zeitraum bis zum Temperatúrausgleich und anderer Vorgänge, zwischen Anregungstemperatur, Elektronentemperatur, Ionentemperatur, Vibrations-, Rotations- und Translations-temperaturen unterschieden werden^{33, 62, 63}. Da im Fall eines lokalen thermodynamischen Gleichgewichts diese Temperaturen lokal ausgeglichen sind, kann man sich auf die Bestimmung einer dieser Temperaturen beschränken. Standardmäßig wird als stellvertretende Plasmatemperatur die Anregungstemperatur des Plasmas mit Hilfe der in Abschnitt 2.2.1 vorgestellten Gl. 18 bestimmt. Hierzu wird diese durch Umstellen in die so genannte Boltzmann-Plot-Gleichung umgeformt.

$$\ln\left(\frac{I_{ik} \cdot \lambda_{ik}}{A_{ik} \cdot g_i}\right) = \ln\left(\frac{c \cdot h \cdot l \cdot n}{Q(T)}\right) - \frac{E_i}{k_B T} \quad (23)$$

Es handelt sich um eine lineare Funktion aus dessen Steigung die Temperatur mittels einer linearen Anpassung ermittelt werden kann. Entsprechend kann der Standardfehler der Steigung benutzt werden, um den Fehler der Temperatur zu bestimmen²².

$$T = -\frac{1}{k_B \cdot m} \quad (24)$$

$$\Delta T = \frac{1}{k_B} \cdot \frac{\Delta m}{m^2} \quad (25)$$

2.4.2 Speziesdichten

Mit Hilfe von Gl. 23 (Abschnitt 2.4.1) können zudem Speziesdichten n im Plasma bestimmt werden.

$$n = \frac{Q(T)}{c h l} e^b \quad (26)$$

mit $b = \ln\left(\frac{c \cdot h \cdot l \cdot n}{Q(T)}\right)$ und dem Plasmadurchmesser l . Vernachlässigt man den Fehler in der Zustandssumme Q und dem Plasmadurchmesser, kann der Fehler für die Speziesdichte n aus dem Standardfehler des Achsenabschnitts b errechnet werden.

$$\Delta n = \frac{Q(T)}{c h l} e^b \Delta b \quad (27)$$

Wenn eine ausreichende Anzahl an Spektrallinien für jede Spezies beobachtbar ist, kann der Boltzmann-Plot für alle diese Spezies separat errechnet werden. Ist dies nicht der Fall, kann die Saha-Gleichung aus Abschnitt 2.1.5 verwendet werden, um aus der Dichte einer Spezies eines Elements die Dichte der jeweils anderen Spezies zu errechnen. Im vereinfachten Fall, wie er hier vorgestellt wird, geht man dabei davon aus, dass jedes Element maximal einfach ionisiert ist, also neben den freien Elektronen nur Atome und einfach positive Ionen vorliegen. Diese Annahme ist mit Ausnahme von LIPs zu sehr frühen Zeiten (wenige Nanosekunden nach Plasmabildung) erfüllt. Doppelt ionisierte Spezies werden nur selten und mit sehr geringen Anteilen beobachtet^{14, 64} ($n^{2+}/n^0 = 0.018$ als größter beobachteter Anteil in⁶⁴ bei maximalen beobachteten Temperaturen von 13300 K, die typisch für LIBS-Experimente sind). Wendet man die Saha-Gleichung (Gl. 9) an, erhöht sich der Fehler der ermittelten Speziesdichte aufgrund der Fehlerfortpflanzung. Der Fehler des S-Terms ist unabhängig davon, ob die Ionendichte aus der Atomdichte bestimmt wird oder umgekehrt.

$$\Delta S = p \cdot e^{-q/T} \left(\frac{3}{2} \cdot T^{1/2} + q \cdot T^{-1/2} \right) \Delta T \quad (28)$$

$$p \equiv \frac{2Q^+}{Q^0} \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{h^3} \quad (29)$$

$$q \equiv \frac{\chi - \Delta\chi}{k_B} \quad (30)$$

Für die Bestimmung der Speziesdichten gelten dann folgende Gleichungen:

$$\Delta n = \frac{1}{S} \sqrt{(n_e \Delta n^+)^2 + (n^+ \Delta n_e)^2 + \left(\frac{n_e n^+ \Delta S}{S} \right)^2} \quad (31)$$

$$\Delta n^+ = \frac{1}{n_e} \sqrt{(S \Delta n)^2 + (n \Delta S)^2 + \left(\frac{n S \Delta n_e}{n_e} \right)^2} \quad (32)$$

Alternativ kann auch der so genannte Saha-Boltzmann-Plot^{14, 64} verwendet werden, um die ionischen und neutralen Spezies eines Elements gleichzeitig in die Auswertung einzubeziehen. Dies führt dazu, dass die Energien über einen breiteren Bereich verteilt sind und eine bessere lineare Anpassung erreicht wird. Die zugehörige Gleichung entsteht durch die Kombination der Saha-Gleichung (Gl. 9) und der Boltzmann-Funktion (Gl. 18) und Umformung wie in Abschnitt 2.4.1.

$$\ln \left(\frac{I_{ik} \cdot \lambda_{ik}}{A_{ik} \cdot g_i} \right) = \ln \left(\frac{hcn}{Q(T)} \right) + z \ln \left(2 \left(\frac{m_e k_B}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{n_e} \right) - \frac{1}{k_B T} \left(E_k + \sum_{j=0}^{z-1} (\chi_j - \Delta \chi_j) \right) \quad (33)$$

Hier steht z für die Ionisationsstufe beginnend mit $z = 0$ für Atome. Damit vereinfacht sich die Gleichung im Falle von Atomspezies zur ursprünglichen Form der Boltzmann-Plot-Gleichung (Gl. 23). Die Lösung muss iterativ erfolgen, da die Temperatur und die Elektronendichte nicht von vornherein bekannt sind¹⁴. Da die Elektronendichte nur im Logarithmus in Gl. 33 einfließt, kann sie auf diesem Weg nur mit geringer Präzision bestimmt werden⁶⁴.

2.4.3 Elektronendichte

Ein weiterer charakteristischer Plasmaparameter ist die Elektronendichte. Sie beeinflusst den Ionisationsgrad der im Plasma vorhandenen Spezies (Saha-Gleichung Gl. 9, Abschnitt 2.1.5) und wird außerdem dazu benötigt, die Erfüllung des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts zu überprüfen (Abschnitt 2.1.3). Sie gehört zu den wenigen Parametern, die direkt einem gemessenen Spektrum entnommen werden können, wodurch viele Folgerechnungen darauf basieren.

Die gängigste Methode zur Berechnung der Elektronendichte verwendet direkt die Linienbreiten^{34, 65}. Diese können unter der Annahme, dass neben der Stark-

Verbreiterung alle anderen Einflussgrößen vernachlässigbar sind (vgl. Abschnitt 2.2.2), durch Anpassung der Linienform gewonnen werden.

Prinzipiell kann jede Linie verwendet werden, deren Starkparameter ausreichend experimentell charakterisiert sind⁶⁶⁻⁷². In diesem Fall kann Gl. 34 verwendet werden⁷³. Die benötigten Parameter sind der Ionenverbreiterungsparameter α und die Elektronen-kollisionshalbwertsbreite ω . Sie sind empirisch und daher nicht für jede Linie bekannt und teilweise mit einer hohen Unsicherheit behaftet.

$$\Delta\lambda_{1/2} \approx \left[1 + 1.75 \times 10^{-4} n_e^{\frac{1}{4}} \alpha \left(1 - 0.068 n_e^{\frac{1}{6}} T^{-\frac{1}{2}} \right) \right] \times 10^{-16} \omega n_e \quad (34)$$

Die Temperatur muss dabei nicht sehr genau bekannt sein⁷³. $\Delta\lambda_{1/2}$ ist die Hälfte der Halbwertsbreite (FWHM).

Da diese Parameter für die erste Wasserstofflinie der Balmer Serie (H α 656.25 nm) wegen ihrer Bedeutung in der Astronomie^{74, 75} und der vergleichsweise einfachen Berechenbarkeit^{76, 77} bereits ausführlich charakterisiert sind, wird sie häufig für die Berechnung der Elektronendichte verwendet. Ist die H α -Linie im Spektrum sichtbar, kann mit Hilfe einer einfachen iterativen Berechnung die Elektronendichte aus der Halbwertsbreite ermittelt werden⁷⁸.

$$n_e = 8.02 \cdot 10^{12} \left(\frac{FWHM}{\alpha_{1/2}(T, n_e)} \right)^{3/2} cm^{-3} \quad (35)$$

$\alpha_{1/2}(T, n_e)$ ist die tabellierte Halbwertsbreite⁶⁷ in [Å]. Sie ist sowohl von der Elektronendichte als auch der Temperatur abhängig. Die Halbwertsbreite $FWHM$ [Å] der H α -Linie wird am zuverlässigsten analytisch ermittelt, indem das Linienprofil angepasst wird.

2.5 Quantifizierung bei LIBS

2.5.1 Klassische Kalibriermethoden

Wie bei vielen anderen analytischen Methoden, kann auch bei LIBS eine Kalibrierung durch die Verwendung von Standards mit definierter Konzentration erfolgen. Auch auf dem kürzlich gelandeten Mars Rover Curiosity werden für das ChemCam Projekt Kalibrierproben mitgeführt⁷⁹. Da bei LIBS die Zusammensetzung der Probenhaupt-

komponenten einen starken Einfluss auf die Plasmaeigenschaften und damit auch auf die Emission der Nebenkomponten hat (der sog. Matrix-Effekt), sind unterschiedliche Methoden gebräuchlich, mit denen versucht wird, diese Einflüsse zu kompensieren⁸⁰, die im Folgenden diskutiert werden sollen. Im Labor wird dem Matrix-Effekt meist dadurch begegnet, dass für jede Matrix eine eigene Kalibrierung durchgeführt wird. Dieses Vorgehen ist jedoch zeitaufwändig und erfordert eine große Zahl matrix-angepasster Standardproben. Die Beschaffung solcher Proben kann äußerst schwierig sein, wie im Falle des in der Einleitung genannten Mars Rovers¹⁰, oder die untersuchten Proben sind zu wertvoll, wie es bei Kulturgütern oft der Fall ist^{11,12}. Eine andere Möglichkeit ist die Normierung der gemessenen Intensitäten gegen ein oder mehrere Referenzsignale. Meist handelt es sich bei diesem Referenzsignal um die Emissionslinie eines der Matrixelemente. Es können aber auch andere Referenzwerte wie z.B. die Plasmatemperatur und die Elektronendichte⁸¹ oder die Intensität der durch die Ablation erzeugten Schallwelle⁸² zur Normierung herangezogen werden. In anderen Arbeiten wird die Intensität der Kontinuumsmission verwendet⁸³ um auf die Elektronendichte zu schließen und damit zu normieren. Neben diesen Methoden der internen Standardisierung besteht auch die Möglichkeit, einen externen Standard zu verwenden⁸⁰. Hierbei wird das Intensitätsverhältnis einer Linie in einer bekannten und einer unbekannten Probe ins Verhältnis gesetzt, um einen Matrix-Effekt-Faktor zu ermitteln. Diese Methode hat in einer Vergleichsarbeit für die Anwendung von Normierungsmethoden ohne umfassende Verfügbarkeit von Kalibrierproben in einer Marsatmosphäre das beste Ergebnis unter den verglichenen Standardisierungsmethoden erzielt⁸⁰.

2.5.2 CF-LIBS

Aufgrund der in Abschnitt 2.5.1 diskutierten Nachteile konventioneller Kalibrierungen bei LIBS ist die Entwicklung von Quantifizierungsmethoden, die ohne eine solche Kalibrierung funktionieren, von großer Wichtigkeit. LIBS hat das Potential, eine absolute Methode zu sein². Darunter versteht man Methoden, bei denen der theoretische Zusammenhang ($X = f(c)$) von beobachteter Messgröße X und der untersuchten Quantität c , welche man ermitteln möchte, bekannt ist und c aus einer einzelnen

Messung direkt berechnet werden kann⁸⁴. Für diesen Zweck wurde die kalibrationsfreie LIBS (CF-LIBS, engl.: calibration free LIBS) entwickelt^{13, 85}.

Dabei handelt es sich um eine Technik zur Spektrenauswertung. Sie unterliegt jedoch einigen potenziellen Fehlerquellen, welche ihre Genauigkeit in der quantitativen Analytik beeinträchtigen²². Hierzu gehören z. B. mathematische Randbedingungen die aufgestellt werden, welche im Experiment als gegeben angenommen werden müssen.

Aufbauend auf Boltzmann-Plots (Abschnitt 2.4.1) bzw. Saha-Boltzmann-Plots (Abschnitt 0)⁸⁶ kann bei CF-LIBS die Temperatur und alle Speziesdichten aus einem Spektrum ermittelt werden. Die messtechnischen Voraussetzungen sind, dass das wellenlängenspezifische Ansprechverhalten des gesamten Messsystems und die spektroskopischen Parameter der untersuchten Emissionslinien bekannt sind. Dies kann durch Kalibrierung der Messapparatur mit einer Standardlichtquelle erreicht werden. Für sehr viele Linien sind tabellierte Werte für die Linienparameter bekannt. Die Unsicherheit dieser Parameter wird allerdings als Fehlerquelle der CF-LIBS diskutiert¹³. Auch für das untersuchte Plasma müssen einige Bedingungen erfüllt oder Annahmen gemacht werden. Da die Temperatur im Plasma die Steigung des Boltzmann-Plots bestimmt, muss angenommen werden, dass das Plasma homogen ist (es wird nur eine Temperatur für das ganze Plasma bestimmt). Außerdem gilt die Boltzmann Gleichung nur im thermodynamischen Gleichgewicht. Hierbei reicht es aber, dass ein lokales thermodynamisches Gleichgewicht (LTE) vorherrscht (Abschnitt 2.1.3). Darüber hinaus muss das Plasma optisch dünn sein, also keine Selbstabsorption auftreten. Die genannten Bedingungen sind jedoch nicht immer erfüllt. Die Erfüllung des LTE kann durch Anpassung des Experiments z.B. über die Verzögerungszeiten erreicht werden. Homogenität wird allerdings aufgrund des transienten Charakters des Plasmas nicht erreicht. Zu späteren Zeitpunkten sind die Temperatur- und Dichtegradienten im Plasma jedoch so schwach ausgeprägt, dass ihr Einfluss gering wird und sie vernachlässigt werden können.

Da einige für die Anwendung der Boltzmann-Gleichung (Gl. 23) benötigten Parameter im Experiment nicht bekannt sind, werden bei CF-LIBS modifizierte Gleichungen zur Berechnung der Elementkonzentrationen verwendet. Dazu werden der Plasmadurchmesser, die Gesamtdichte, die Effizienz der Optik und die Naturkonstanten in einem für die Messreihe konstanten Parameter F zusammengefasst.

$$\overline{I_{\lambda}^{ik}} = F C_s A_{ik} \frac{g_i e^{-\left(\frac{E_i}{k_B T}\right)}}{Q_s(T)} \quad (36)$$

$\overline{I_{\lambda}^{ik}}$ ist das Integral der untersuchten Spektrallinie und C_s die Konzentration der Spezies s . Wenn für jede Spezies im Plasma ausreichend viele Linien vorhanden sind, um einen eigenen Boltzmann Plot zu generieren, kann der Faktor F über Normierung der Gesamtkonzentration auf eins ermittelt werden

$$\sum_s C_s = 1 = \frac{1}{F} \sum_s Q_s(T) e^{b_s} \quad (37)$$

mit $b = \ln\left(\frac{c \cdot h \cdot l \cdot n}{Q(T)}\right)$. Dieser Parameter kann aus dem Boltzmann Plot ermittelt werden.

Diese Annahme stellt eine weitere Fehlerquelle des CF-LIBS-Verfahrens dar. Für Elemente geringer Konzentration können unter Umständen keine Emissionslinien detektiert werden. Da ihre Intensitätswerte dann in der Bestimmung der Gesamtkonzentration (Gl. 37) fehlen, entsteht ein Fehler in der Bestimmung der Konzentration anderer Elemente. Dieser ist für Elemente geringer Konzentration größer als für höher konzentrierte Komponenten.

Die Konzentrationen der einzelnen Spezies können nun ermittelt werden, wobei die Konzentration eines Elements C_{elem} die Summe der Konzentrationen der atomaren und ionisierten Spezies des Elements ist.

$$C_s = \frac{Q_s(T)}{F} e^{b_s} \quad (38)$$

$$C_{elem} = C_{elem}^I + C_{elem}^{II} \quad (39)$$

Inzwischen werden auch andere Methoden diskutiert, welche ohne die Kenntnis der Temperatur und des Boltzmann Plots auskommen¹⁷. Andere Arbeitsgruppen versuchen über die Spektrenanpassung per Plasmamodellierung eine kalibrationsfreie Technik zu entwickeln⁸⁷.

2.6 Doppelpuls LIBS

In seiner einfachsten Form wird bei LIBS mit einem einzelnen Laserpuls ein Plasma erzeugt, dessen Emission analysiert wird. Daneben findet auch Doppelpuls LIBS (DP-LIBS)^{88, 89} Anwendung, bei dem in kurzer Folge (typischerweise mehrere 100 ns bis einige μ s) zwei aufeinanderfolgende Laserpulse auf die Probe abgegeben werden. Damit soll je nach verwendeter Konfiguration eine Signalverstärkung über verstärkte Ablation oder eine erhöhte Plasmatemperatur erzielt und die Abhängigkeit des Signals von der Matrix der Probe reduziert werden. Die zugrunde liegenden Mechanismen werden im Folgenden diskutiert. In Abbildung 2-2 sind vier mögliche Konfigurationen für die Durchführung von Doppelpuls LIBS schematisch dargestellt. Am häufigsten werden kollineare (Abbildung 2-2 a) und orthogonale (Abbildung 2-2 b+c) Geometrien verwendet. Mit beiden Konfigurationen kann eine Signalverstärkung um einen Faktor 2-4 beobachtet werden⁸⁸.

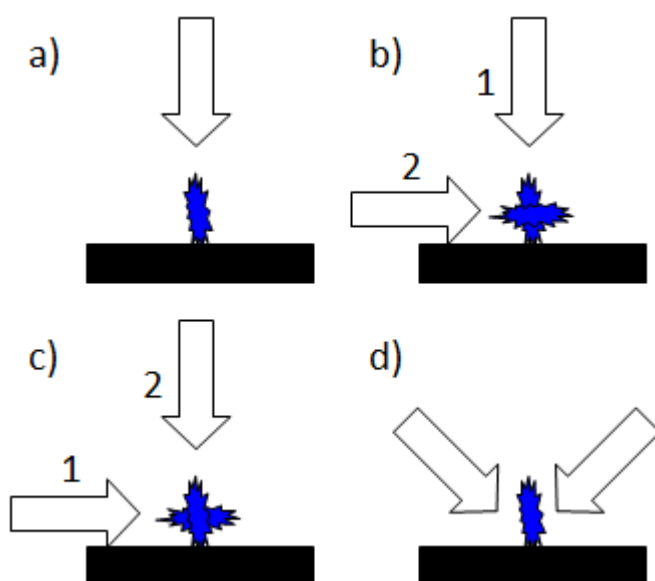


Abbildung 2-2: Übersicht über mögliche Konfigurationen für Doppelpuls LIBS. a) Kollinearer Doppelpuls, bei dem die beiden Laserpulse entweder von einem Laser erzeugt werden oder die Strahlen zweier Laser mit optischen Hilfsmitteln überlagert werden. b+c) Orthogonale Doppelpulstechniken, bei denen ein Laserpuls horizontal zur Oberfläche, der andere orthogonal dazu auftrifft. Beide Techniken unterscheiden sich in der Reihenfolge, in welcher die beiden Strahlen die Probe erreichen. d) Wenig verbreitete Technik, bei der zwei Laserstrahlen in einem bestimmten Winkel zueinander und nicht senkrecht oder horizontal auf die Probe eingestrahlt werden⁹⁰.

2.6.1 Kollineare Doppelpulstechnik

Die kollineare Doppelpulstechnik in Abbildung 2-2 a) kann auf unterschiedliche Arten realisiert werden. Zum Einen mit speziellen Doppelpulslasern bei denen der Güteschalter zweimal innerhalb kurzer Zeit und mit nur einem Blitzlampenpuls ausgelöst wird. Mit dieser Technik wird die mit dem Laser erreichbare Pulsenergie auf (mindestens) zwei Laserpulse aufgeteilt^{12, 91-93}. Alternativ können auch zwei separate Laser synchronisiert und mit optischen Hilfsmitteln, wie z.B. Brewsterfenstern oder polarisierenden Strahlteilern, überlagert werden^{94, 95}. Neben der reinen Signalverstärkung, je nach Methode aufgrund von Wiederanregung im Plasma befindlicher Spezies bzw. erhöhter ablatierter Masse, hat die kollineare Doppelpulstechnik Anwendung in der Untersuchung von festen Proben in Flüssigkeiten gefunden, da der erste Puls eine Kavität schafft, in welcher sich das zweite Plasma als eigentliches, analytisch genutztes Plasma, bilden kann^{96, 97}. Dies ist für die Untersuchung von versunkenen Gegenständen z. B. in der Archäologie vorgeschlagen worden⁹⁷.

2.6.2 Orthogonale Doppelpulstechniken

In den beiden orthogonalen Konfigurationen in Abbildung 2-2 b)+c) wird nur einer der beiden Laserpulse auf die Probe gerichtet. Der Andere verläuft horizontal zur Probe und wird in den Gasraum oberhalb der Ablationsstelle fokussiert. Es kann zwischen zwei orthogonalen Doppelpuls-Modi unterschieden werden⁹⁸.

Beim so genannten Prespark-Modus wird zuerst eine Ablation im Gasraum oberhalb der Probenoberfläche durchgeführt, wodurch eine Kavität mit reduziertem Druck erzeugt wird. Dies bewirkt eine geringere Abschirmung des zweiten Laserpulses und damit eine höhere ablatierte Masse⁹⁹ im zweiten Plasma. Die hierdurch erzielte Zunahme an emittierenden Spezies bewirkt eine Erhöhung der Signalintensität.

Im Reheating-Modus wird zuerst die Probe ablatiert, anschließend erfolgt eine erneute Anregung des Plasmas durch den horizontalen Laser. Die Intensitätszunahme basiert auf der Zunahme der Temperatur entsprechend Gl. 18⁹⁸.

2.7 Methoden zur räumlichen Auflösung der Plasmastruktur

Nicht invasive Plasmadiagnostik erfolgt anhand von Beobachtungen der Plasmaemission. Die beobachtbare Intensität ist die Summe von Emissionen, welche von unterschiedlichen Positionen im Inneren des Plasmas stammen. Da die innere Struktur des Plasmas die Ergebnisse der Analytik beeinflusst (siehe z.B. CF-LIBS, Abschnitt 2.5.2), werden Techniken benötigt, diese wieder zu trennen. Hierfür existieren unterschiedliche mathematische Verfahren. In dieser Arbeit werden zwei Methoden verwendet, die seitlich beobachtete Emission des Plasmas räumlich aufzulösen. Dabei handelt es sich um die Abelinversion und die inverse Radontransformation. Beide Methoden weisen unterschiedliche Eigenschaften auf, worauf in den jeweiligen Abschnitten näher eingegangen wird.

2.7.1 Abelinversion

Die Abeltransformation beschreibt die zweidimensionale (2D) Projektion eines dreidimensionalen (3D) Objekts mit Zylindersymmetrie auf eine Ebene, die parallel zur Symmetrieachse liegt¹⁰⁰. Die entsprechende Rückprojektion des 2D Datensatzes zur tatsächlichen dreidimensionalen Struktur des Objektes wird als Abelinversion bezeichnet. Somit kann mit Hilfe dieses Algorithmus aus der seitlichen Beobachtung einer Lichtquelle (in diesem Fall eines Plasmas) auf deren innere Struktur geschlossen werden¹⁰¹.

Eigenschaften und Bedingungen

Wichtige Voraussetzungen für ein Plasma, welches mit der Abelinversion untersucht werden soll sind:

1. Das Plasma ist optisch dünn, d.h. keine der emittierten Photonen werden absorbiert oder gestreut.
2. Das Plasma ist axial symmetrisch, wobei die Symmetrieachse senkrecht zur optischen Achse der Beobachtung und zu der Richtung, in der die zu invertierenden Messwerte aufgenommen werden, stehen muss.
3. Nur Licht, welches parallel zur optischen Achse emittiert wird, darf detektiert werden.

4. Das gesamte Plasma sowie seine unmittelbare Umgebung (je nach Algorithmus auch auf beiden Seiten), muss in die Berechnungen einfließen. Eine schrittweise Untersuchung entlang der Symmetrieachse ist erforderlich, da von den üblicherweise verwendeten 2D Detektoren nur eine Dimension für die räumliche Auflösung verfügbar ist. In der zweiten Dimension erfolgt die spektrale Aufspaltung durch das Spektrometer¹⁰². Wird nur eine Wellenlänge oder Weißlicht betrachtet, können auch beide Dimensionen für die räumliche Auflösung in einer Messung verwendet werden^{103, 104}.

Die erste Voraussetzung kann durch eine geeignete Wahl der Spektrallinien erfüllt werden. Die optische Dichte ist von der Wellenlänge und der lokalen Dichte abhängig (siehe Abschnitt 2.2.3) und unterscheidet sich deshalb für die verschiedenen Linien eines Elementes.

Die Bedingung 2 ist für die meisten Anwendungen von LIBS theoretisch erfüllt. Asymmetrien treten als Fehler, bedingt durch die Instabilität des Plasmas oder aufgrund von Unsicherheiten in der Messung, z. B. durch inhomogene Ablationsoberflächen, unsaubere Justierung des optischen Aufbaus oder defekte optische Elemente, auf. Ein Beispiel für einen Fall, in welchem die Asymmetrie intrinsisch durch die Messgeometrie vorgegeben ist, ist bei der Verwendung von Doppelpulsen in orthogonaler Konfiguration gegeben (Vergl. Abschnitt 2.6). Hier entsteht ein Plasma, welches nicht axial symmetrisch ist, da die an der Erzeugung des Plasmas beteiligten Laser orthogonal zueinander stehen und das Plasma hierdurch senkrecht zur eigentlichen Symmetrieachse verzerrt ist. In den übrigen Fällen, in denen Symmetrie zumindest theoretisch gegeben ist, werden unterschiedliche Wege eingeschlagen, der beobachteten Asymmetrie zu begegnen. Die einfachste Lösung ist, eine künstliche Symmetrisierung vorzunehmen. Hierzu werden beide Hälften des Plasmas auf die jeweils andere Seite gespiegelt und die beiden Hälften arithmetisch gemittelt¹⁰⁵. Alternativ kann man auch beide Hälften auf die andere Seite spiegeln und dann wie zwei unabhängige Messungen auswerten⁴³. Andere Methoden sind darauf ausgerichtet, den Algorithmus so zu modifizieren, dass die Bedingung der axialen Symmetrie nicht mehr bindend ist^{106, 107}. In allen Fällen gilt jedoch, dass der Rekonstruktionsfehler bei zunehmender Asymmetrie

anwächst. Das geht sogar so weit, dass die Rekonstruktionen qualitativ falsch werden¹⁰⁸, also die errechnete Plasmaform von der tatsächlichen Plasmaform signifikant abweicht.

Eine Messung, welche die Voraussetzung in Punkt 3 erfüllt, kann auf verschiedene Arten durchgeführt werden. Eine Möglichkeit ist, unter Verwendung von zwei Irisblenden in einem möglichst großen Abstand vom Plasma und zueinander, den Raumwinkel, aus welchem aufgenommen wird, zu minimieren. Eine solche Konfiguration erfordert allerdings, dass jeder Punkt einzeln aufgenommen wird^{94, 109}. Außerdem sinkt die Lichtmenge, die den Detektor erreicht und das Rauschen bzw. die Messzeit steigt. Alternativ kann man zur Detektion ein Instrument mit möglichst hoher f-Zahl (geringem Akzeptanzwinkel) wählen¹¹⁰. Dies ermöglicht es, mit Hilfe eines geeigneten Detektors eine Messung von mehreren Punkten in einem Schritt durchzuführen¹⁰⁵.

Wird die letztgenannte Konfiguration verwendet, muss für die vierte Bedingung ein Kompromiss gefunden werden. In diesem Fall darf die räumliche Auflösung durch optische Vergrößerung maximal so hoch gewählt werden, dass gleichzeitig auch die Plasmaränder noch detektiert werden können.

Aus mathematischer Sicht ist die Aufgabe, aus den Projektionen auf die innere Struktur des Plasmas zu schließen, ein inkorrekt gestelltes Problem¹¹¹. Gl. 40 gibt die Intensitätsverteilung für ein axial symmetrisches Plasma an. Es handelt sich hierbei um eine abelsche Funktion deren Inversion¹⁰⁰ Gl. 41 ist.

$$I(y) = 2 \int_y^R \frac{\varepsilon(r)rdr}{\sqrt{r^2 - y^2}}; 0 < r < R \quad (40)$$

$$\varepsilon(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(y)}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (41)$$

y ist der Abstand der aktuell betrachteten Sichtline von der Symmetrieachse und $\varepsilon(r)$ ist die lokale Emissivität in einem Abstand r von dieser Sichtline bei einem Gesamtradius des Plasmas R , so dass gilt $\varepsilon(r \geq R) = 0$. Problematisch bei der Anwendung auf experimentelle Daten ist, dass die erste Ableitung der Intensitätswerte besonders stark vom Rauschen beeinträchtigt wird und für diskrete Verteilungen, wie sie üblicherweise in Spektrometern detektiert werden, nicht definiert ist. Außerdem erzeugt diese Gleichung eine Singularität im Falle $y = r$. In der Literatur werden verschiedene

Algorithmen angewendet, um diese Gleichungen zur Untersuchung von LIPs zu lösen^{21, 43, 73, 94, 106, 110}. Das Vorgehen lässt sich anschaulich am Beispiel des viel verwendeten¹¹² „Onion Peeling“-Algorithmus beschreiben. Hier wird das Plasma aufgebaut aus konzentrischen Schalen, ähnlich einer Zwiebel, angenommen (Abbildung 2-3).

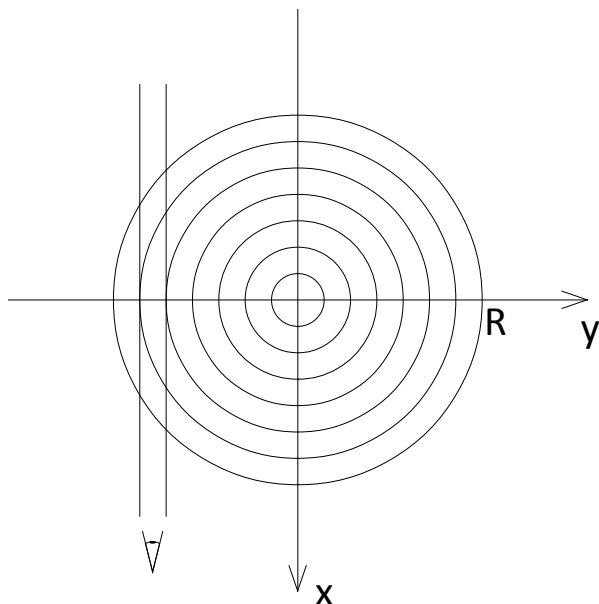


Abbildung 2-3: Schematische Darstellung eines Plasmaquerschnitts, wie er im Zuge der Abel-Inversion untersucht wird. Die Symmetrieachse (z-Achse) steht senkrecht zur Bildebene. Die Beobachtung entlang einer Sichtlinie erfolgt in diesem Beispiel entlang der x-Achse. Der Entfaltungsalgorithmus arbeitet entlang der y-Achse. Es ist deutlich ersichtlich, wie sich die Gesamtintensität in einer Sichtlinie aus den Emissivitäten der einzelnen Schichten zusammensetzt.

Man nimmt an, dass die Intensität, welche am äußersten Rand des Plasmas gemessen wird, nur aus der Emissivität dieser äußeren Schicht entstammen kann. In einem nächsten Schritt wird nun angenommen, dass die Intensität, welche eine Schicht weiter innen beobachtet wird, aus den Emissivitäten der nun bekannten äußeren Schicht und der nächsten Schicht zusammengesetzt ist, und so weiter. So kann iterativ die Emissivität jeder Schicht ermittelt werden⁴³. Es ist offensichtlich, dass dieser Algorithmus seine größte Schwachstelle darin hat, dass sich Fehler, welche zu Beginn gemacht werden, nach innen fortpflanzen²¹.

Eine ebenfalls gut bekannte Routine¹¹³ ist der Hankel-Fourier-Algorithmus. Um diesen Algorithmus anwenden zu können, muss die oben genannte Bedingung d) auf beiden Seiten erfüllt sein. Wenn sichergestellt ist, dass die Intensität beidseitig vollständig auf Null abgefallen und konstant ist, kann die Beobachtung von minus unendlich bis plus

unendlich erweitert werden. Nun kann die so erweiterte Gl. 40 fouriertransformiert werden²¹.

$$F(k) = \int_{-\infty}^{\infty} I(y) e^{iky} dy = \iint_S \varepsilon(x^2 + y^2) e^{iky} dx dy \quad (42)$$

k ist die Frequenzvariable und S symbolisiert die Integration über die gesamte xy -Fläche in Abbildung 2-3. Wechselt man zu Polarkoordinaten, kann man $F(k)$ so schreiben, dass ihre Inversion bekannt ist (J_0 ist die Besselfunktion nullter Ordnung). Die Emissivität $\varepsilon(r)$ wird nun über die inverse Hankeltransformation ermittelt.

$$F(k) = \int_0^{\infty} \int_0^{2\pi} \varepsilon(r) e^{ikr \cos \theta} r d\theta dr = 2\pi \int_0^{\infty} \varepsilon(r) J_0(kr) r dr \quad (43)$$

$$\varepsilon(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} F(k) J_0(kr) k dk \quad (44)$$

Ein großer Vorteil bei diesem Vorgehen ist, dass der gesamte Plasmaquerschnitt als eine Einheit behandelt wird, wodurch sich die Fehlerfortpflanzung nicht so gravierend ausprägt, wie beim „Onion Peeling“-Algorithmus^{21, 110}.

Neben den eingangs genannten Bedingungen für die Abelinversion, sind bei der praktischen Umsetzung noch weitere Annahmen erforderlich. Bei der Wahl der Schichtdicken muss man annehmen, dass die Emissivitäten innerhalb einer Schicht konstant sind. Starke Gradienten, wie sie bei LIPs in der Regel vorhanden sind^{18, 28, 58}, erfordern entsprechend hohe optische Auflösungen. Da es aufgrund des Ableitungstermes $\frac{dI(y)}{dy}$ in Gl. 41 einen besonders großen Einfluss auf das Ergebnis hat¹¹⁴, muss bei Experimenten zur Abelinversion besonderer Wert auf eine Reduktion des Rauschens gelegt werden.

2.7.2 Inverse Radontransformation

Ungefähr 100 Jahre nach Abels Theorem für symmetrische Systeme entwickelte Johann Radon ein Theorem zur Lösung asymmetrischer Systeme¹¹⁵. Die so genannte inverse Radontransformation kann als allgemeiner Fall betrachtet werden, wobei die Abelinversion ein Spezialfall für symmetrische Systeme ist^{108, 116}. Die inverse Radontransformation ist z.B. auch die Grundlage der Computer Tomographie. In der optischen Spektroskopie wurde sie bereits früher eingesetzt, z.B. bei der Untersuchung von

Flammen^{117, 118}. Aber auch im Zusammenhang mit der Plasmadiagnostik sind bereits Arbeiten durchgeführt worden¹¹⁹⁻¹²³.

In der vorliegenden Arbeit wurde die inverse Radontransformation erstmalig zur Untersuchung von laserinduzierten Plasmen verwendet¹²⁴. Um die innere Struktur eines Objekts zu ermitteln, das man nur von außen betrachten kann, muss man es aus mehreren Blickwinkeln betrachten (Abbildung 2-4).

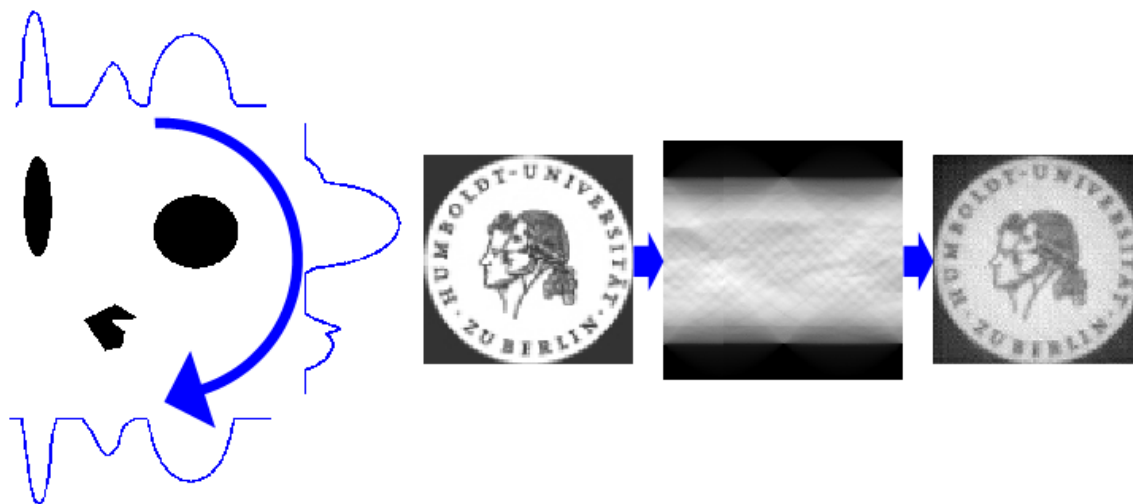


Abbildung 2-4: Links: Je nach Blickrichtung (Projektion) sieht das Ensemble aus Formen unterschiedlich aus. Man spricht hier von der Radontransformation entlang bestimmter Winkel. Je mehr Projektionen auf dem durch den blauen Pfeil symbolisierten Halbkreis gemacht werden, desto detaillierter kann aus diesen Projektionen auf die eigentliche Form zurückgeschlossen werden. Rechts: Die in diesem Fall 180 Projektionen des Logos ergeben zusammengefasst ein so genanntes Sinogramm. Entlang der Abszisse sind die unterschiedlichen Beobachtungen nach Winkel sortiert aufgetragen. In jeder der so entstandenen Spalten befindet sich demnach ein Verlauf analog derer, die in der linken Grafik dargestellt werden. Aus diesen Projektionen kann nun mit Hilfe der inversen Radontransformation das ursprüngliche Bild rekonstruiert werden.

Wie für die Abelinversion gelten auch für die inverse Radontransformation einige experimentelle Bedingungen, die eingehalten werden müssen¹²⁵. Auch hier ist es erforderlich, dass das Plasma optisch dünn ist. Die Qualität der Rekonstruktion steigt mit kleiner werdenden Winkelinkrementen. Es ist wichtig, dass die Rotation der Beobachtung starr um eine definierte Achse verläuft, und dass diese Achse das Zentrum der Projektionsdaten ist. Nach dem Nyquist Theorem muss die Auflösung der beobachteten Projektionen doppelt so hoch sein, wie das kleinste Detail, welches rekonstruiert werden soll¹²⁵. Deshalb ist eine hohe räumliche Auflösung der Messung erforderlich.

Die Emissivität $\varepsilon(p)$ an einem bestimmten Punkt p im kartesischen Koordinatensystem kann unter Verwendung von Gl. 45 aus der fouriertransformierten Intensität $I_F(k, \alpha)$ für alle Winkel α errechnet werden.

$$\varepsilon(p) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\pi} I_F(k, \alpha) e^{ikn_{\alpha} \cdot p} |k| dk d\alpha \quad (45)$$

$$I_F(k, \alpha) = \int_{-\infty}^{\infty} I(s, \alpha) e^{-ik \cdot s} ds \quad (46)$$

Die Parameter α und s stehen für den Beobachtungswinkel und den Abstand eines Punktes der Projektion von der Rotationsachse. n_{α} ist der Einheitsvektor orthogonal zur Sichtlinie. Aufgrund der Symmetrie des Radontransforms

$$I(-s, \alpha) = I(s, \alpha + \pi) \quad (47)$$

muss nur ein Halbkreis um die Probe gemessen werden, da alle Projektionen im Winkel $\bar{I}(\alpha > 180^\circ)$ das gespiegelte Bild von $\bar{I}(\alpha - 180^\circ)$ darstellen.

Neben dem bereits erwähnten Vorteil der räumlich aufgelösten Untersuchung asymmetrischer Objekte, weist die inverse Radontransformation noch weitere nützliche Eigenschaften auf. Die Gesamtlichtmenge, welche bei einem beliebigen Winkel den Detektor erreicht, also das Integral

$$E = \int_{-\infty}^{\infty} I(s, \alpha) ds = \iint \varepsilon(x, y) dx dy \quad (48)$$

ist aufgrund der Bedingung, dass das Plasma optisch dünn ist, für jeden Winkel α identisch. Daher können die Aufnahmen bei den verschiedenen Winkeln auf die Gesamtintensität normiert werden, um Schwankungen aufgrund der Messung zu korrigieren.

$$I(s_n, \alpha_j) \rightarrow I(s_n, \alpha_j)/E_j \quad (49)$$

$$E_j = \sum_n I(s_n, \alpha_j)$$

Darüber hinaus ist die Radontransformation weniger empfindlich gegenüber Rauschen und zeigt nicht die Tendenz der Abelinversion, im Zentrum der Rekonstruktion einen großen Fehler zu haben¹⁰⁸, was auf die Überlagerung vieler Messungen und die damit erfolgte Mittelung der Messungen zurückgeführt wird. Diese Vorteile müssen allerdings über einen deutlich höheren experimentellen Aufwand erkaufte werden.

Ein Messaufbau, mit welchem die Radontransformation durchgeführt werden kann, erfordert die optische Zugänglichkeit der Probe aus mindestens 180°, eine starre Rotation um eine definierte Achse und viele Messungen aus unterschiedlichen Winkeln. Bei sequenziellen Messungen muss die untersuchte Lichtquelle für den Zeitraum der Messung stabil oder gut reproduzierbar sein. Gerade bei laserinduzierten Plasmen muss daher über viele Plasmaereignisse gemittelt werden, um Schwankungen der Intensität zu kompensieren.

Da experimentell nur aus einer begrenzten Anzahl an Winkeln gemessen werden kann, die analytische Lösung der Inversionsgleichung aber das Integral über alle Winkel beinhaltet, wird die Radon Inversion numerisch durchgeführt. Hierfür hat sich der Algorithmus der gefilterten Rückprojektion bewährt¹²⁶⁻¹²⁸.

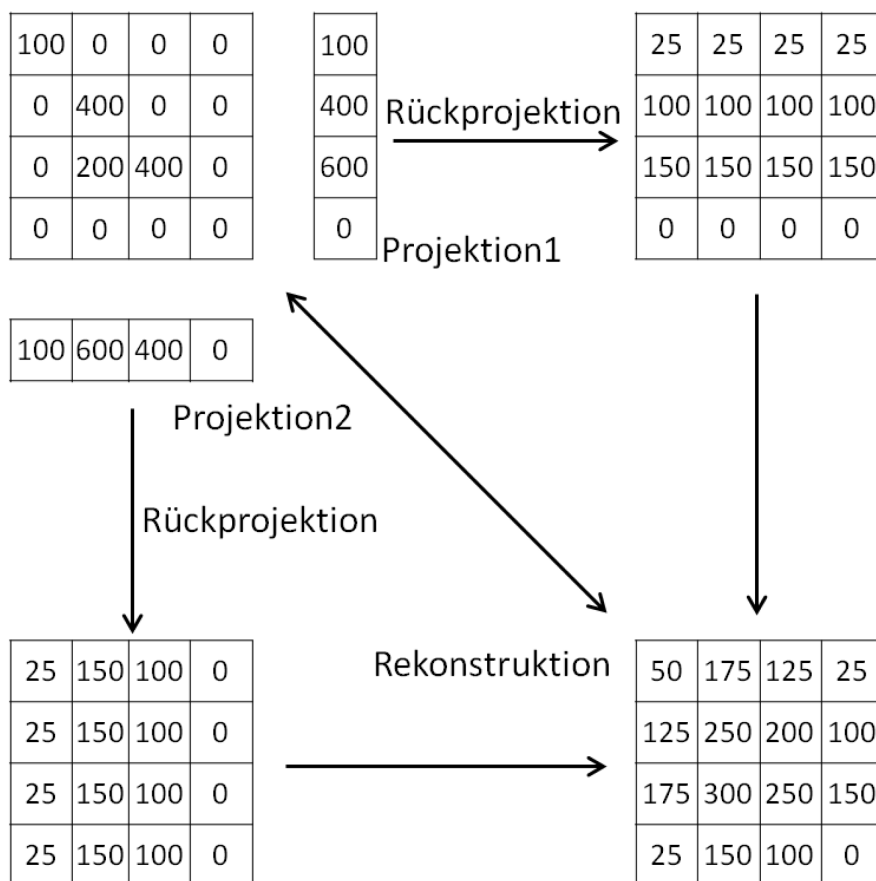


Abbildung 2-5: Vereinfachte Veranschaulichung des Algorithmus der gefilterten Rückprojektion¹¹⁶ anhand von zwei Beobachtungen.

Vereinfacht (siehe Abbildung 2-5) kann man sich die beobachtete Intensität als die Summe aller Emissivitäten entlang der Sichtlinie vorstellen. Bei der Rückprojektion ohne Filter wird jeder so erhaltene Intensitätsvektor zu einer quadratischen Matrix erweitert. Alle Matrizen für jeden Winkel werden überlagert um das rekonstruierte Bild zu erhalten¹¹⁶. Tatsächlich werden die Projektionen fouriertransformiert, anschließend mit einem Filter multipliziert, welcher den Frequenzen eine Gewichtung verleiht, und dann invers fouriertransformiert. Diese Filter dienen in erster Linie dazu, eine Überhöhung der Messwerte im Zentrum relativ zu den Randbereichen zu verhindern¹²⁶. Sie können aber auch eine Rauschunterdrückung durch Reduktion hoher Frequenzen bewirken¹²⁸. Erst danach findet die Rückprojektion statt. Die Auswahl eines geeigneten Filters erfolgt in der Praxis entsprechend der Fragestellung.

3 Verwendete Geräte und Software

Für die Messungen wurden je nach Bedarf unterschiedliche Aufbauten konstruiert. Dabei wurden größtenteils Bauteile aus dem Sortiment der Firmen Thorlabs und Newport verwendet. Diese Aufbauten werden in den jeweiligen Abschnitten beschrieben. In diesem Abschnitt werden die Spezifikationen der jeweiligen verwendeten Geräte zusammengefasst.

Laser

| | SpitLight 600 | Surelite II | LaserPhotonics | BigSky |
|---------------------|-------------------------|-------------------|------------------------|--------------|
| Hersteller | InnoLas, Deutschland | Continuum, USA | LaserPhotonics, USA | Quantel, USA |
| Wellenlänge | 1064 nm | 1064 nm | 1064 nm | 1064 nm |
| Wiederholrate | 10 Hz | 10 Hz | 10 Hz | 10 Hz |
| Pulsbreite, FWHM | 5-6 ns | 5 ns | 10 ns | 8 ns |

Spektrometer und Detektoren

| | Acton SpectraPro 2500i | Acton SP300i | Aryelle |
|------------|--|---|--|
| Gitter | 1200 mm ⁻¹ , blaze 300 nm 2400 mm ⁻¹ , blaze 240 nm 3600 mm ⁻¹ , blaze 240 nm | 600 mm ⁻¹ 1200 mm ⁻¹ , holographisch 1200 mm ⁻¹ , gerillt | Echelle Spektrometer Laser Technik Berlin |
| Brennweite | 500 mm | 300 mm | 400 mm |
| f/# | 6.5 | 4 | 10 |
| Kamera | Princeton Instruments PI-MAX | Princeton Instruments PI-EEV | Andor DH734-18H-83 |
| ICCD Größe | 512 x 512, 13 µm | 576 x 384, 26 µm | 1024 x 1024, 13 µm |

Kalibrierlampen

| | Wolfram Lampe 1 | Wolfram Lampe 2 | Deuterium Lampe |
|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| Hersteller | Newport | Newport | Newport |
| Seriennummer | 7-1887 | 7-1121 | 777551 |
| Spektralbereich | 250-2400 nm | 250-2400 nm | 200-400 nm |

Pulsgeneratoren

| | DG645 | DG535 |
|------------|---------------------------|---------------------------|
| Hersteller | Stanford Research Systems | Stanford Research Systems |

Chemikalien, Proben

Das verwendete Argon stammt von Air Liquide mit einer Reinheit von 5.0. Der verwendete Stahyzylinder für die Abelinversion bestand zu 95 % aus Fe. Die übrigen Komponenten sind in Tabelle 3-1 zusammengefasst. Die elementare Zusammensetzung der Messingprobe für die allgemeinen Untersuchungen zur Radoninversion ist in Tabelle 3-2 zusammengefasst. Das Polieren der Messingprobe erfolge über mehrere Schritte mit Hilfe von Sandpapier unterschiedlicher Feinheit bis hin zu einfachem Papier, um die Politur bis auf Spiegelglanz und damit eine ebene Oberfläche zu erhalten.

Tabelle 3-1: Elementare Zusammensetzung des verwendeten Stahlzylinders, bestimmt mit der Handheld-RFA Niton XL3t von Thermo Scientific. Mit * markierte Elemente sind zu leicht für eine verlässliche Konzentrationsbestimmung und sind deshalb nur als ungefährer Wert anzunehmen.

| Element | Konzentration / % |
|------------|-------------------|
| Eisen | 95.0 |
| Chrom | 1.2 |
| Mangan | 1.3 |
| Silizium | 0.8 |
| Aluminium* | 0.4 |
| Nickel | 0.1 |
| Kupfer | 0.2 |

Tabelle 3-2: Elementare Zusammensetzung der Messingprobe, mit Hilfe der Handheld-RFA Niton XL3t von Thermo Scientific bestimmt.

| Element | Konzentration / % |
|--------------|-------------------|
| Kupfer | 57.6 |
| Zink | 38.6 |
| Blei | 3.1 |
| Zinn | 0.3 |
| Eisen | 0.2 |
| Rest jeweils | < 0.1 |

Die Siliziumprobe, welche für die exemplarische Plasmadiagnostik an asymmetrischen Plasmen mit Hilfe der Radoninversion verwendet wurde, stammt von Silicon Sense, Inc (Nashua, USA). und hatte eine Dicke von $525 \pm 25 \mu\text{m}$ (Qualität: prime).

3.1 Methoden zur Datenanpassung und Auswertung

3.1.1 Glättung

Da Messdaten fast immer mit Rauschen behaftet sind, haben sich viele Verfahren zur Glättung von Signalen etabliert. Für diese Arbeit wurden vor allem zwei Verfahren verwendet. Eine davon ist die nach ihren Erfindern benannte Savitzky-Golay Methode¹²⁹, bei der die Methode der kleinsten Fehlerquadrate Anwendung findet. Hierbei wird für einen Datenpunkt ein Polynom vorgegebener Ordnung durch eine ebenfalls vorzugebende Anzahl an Datenpunkten rechts und links des aktuellen Datenpunktes gelegt. Anschließend wird der aktuelle Datenpunkt durch den Wert des Polynoms an dieser Stelle ersetzt. Dieses Vorgehen wird für alle Datenpunkte wiederholt. Die Daten werden entsprechend stärker geglättet, je mehr Punkte für die Anpassung des Polynoms verwendet werden und je niedriger die Ordnung des gewählten Polynoms ist. Dabei kann es leicht passieren, dass aufgrund der Glättung Details der eigentlichen Messdaten verloren gehen und sich außerdem die resultierenden Intensitäten verändern. Daher müssen die am besten geeigneten Werte für die Ordnung des Polynoms und die Anzahl der Punkte für jede Fragestellung neu ermittelt werden.

Der zweite Algorithmus, welcher in dieser Arbeit verwendet wurde, ist die Glättung unter Verwendung von Spline-Funktionen¹³⁰. Diese Funktionen haben die Eigenschaft, dass sie komplexe Strukturen recht gut anpassen können, ohne wie z. B. Polynome anzufangen zu oszillieren. Ein großer Vorteil, speziell bei der Anwendung für die Abel-inversion, ist, dass sie per Definition in jedem Punkt differenzierbar sind und die Veränderung der Steigung bei der Anpassung minimiert wird¹¹⁴.

3.1.2 Basislinienkorrektur

Da bei der Berechnung von Intensitätswerten in der Regel nur die Intensität von Interesse ist, welche von der zu untersuchenden Spektrallinie stammt, muss diese vom Untergrund getrennt werden. Zum spektralen Untergrund tragen vorrangig drei Effekte bei: Streulicht im Spektrometer spielt bei LIBS eine untergeordnete Rolle, da die Plasmaemission deutlich stärker ist und bei den typischen Belichtungszeiten im Bereich von Nanosekunden bis hin zu wenigen Mikrosekunden nur sehr wenig Umgebungslicht

den Detektor erreicht. Aufgrund von thermischen Effekten im Detektor wird auch bei Abwesenheit von Licht aufgrund von Dunkelströmen Intensität gemessen. Dieser Beitrag wurde durch Dunkelkorrektur, d.h. Subtrahieren der ohne Lichtquelle gemessenen Intensität, entfernt. Der dritte Beitrag zum Untergrund ist die Kontinuumsmission aufgrund von Rekombination von Ionen und Elektronen, die auch zu späteren Zeiten noch schwach vorhanden ist. In der Regel ist der Untergrund nicht konstant und kann nicht einfach abgezogen werden, indem man den kleinsten Wert der gemessenen Daten vom Gesamtspektrum subtrahiert. Stattdessen wurde die Basislinie durch eine Funktion, z. B. ein Polynom, ausgedrückt^{131, 132} und subtrahiert.

3.1.3 Normierung

Um Schwankungen in der Gesamtintensität der Spektren zu begegnen, wurden diese normiert. Hierfür wurde die Vektornormierung, bei der das Integral unter dem gesamten Spektrum gleich eins gesetzt wird¹³³, verwendet.

$$y_k^{norm} = \frac{y_k}{\sqrt{\sum_{i=1}^N y_i^2}} \quad (50)$$

Diese Normierung ist u. A. dann gut geeignet, wenn davon ausgegangen werden kann, dass die emittierte Lichtmenge bei mehreren Messungen gleich ist. Dies ist bei Anwendungen wie der Radontransformation der Fall.

Auswertesoftware

Die Datenauswertung erfolgte unter Verwendung selbst entwickelter Software in MATLAB.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Leistungsfähigkeit von kalibrationsfreier LIBS (CF-LIBS)

Wie in Abschnitt 2.5.2 beschrieben, müssen bei der Durchführung von CF-LIBS Randbedingungen eingehalten werden, deren Erfüllung in experimentellen Spektren nicht immer möglich ist. Durch Modellierung können Plasmen simuliert werden, welche die gestellten Bedingungen erfüllen. Hierdurch kann überprüft werden, wie genau CF-LIBS maximal sein kann und welchen Einfluss Abweichungen von diesen Bedingungen auf das Analysenergebnis haben.

4.1.1 Simulationsbedingungen

Um zu untersuchen, wie leistungsfähig CF-LIBS sein kann, wurden Spektren mit definierten Stoffzusammensetzungen und Plasmabedingungen simuliert. Dabei wurden die für CF-LIBS geltenden Randbedingungen eingehalten. Anschließend erfolgte die Simulation von Spektren unter Aufgabe einzelner Randbedingungen, um deren Einfluss auf das Berechnungsergebnis von CF-LIBS zu untersuchen. Folgende Kombinationen wurden untersucht:

a) Einfluss der optischen Dichte unter Einhaltung homogener Verteilungen der Plasmazusammensetzung

Die Eigenschaften eines LIP, wie Temperatur und Dichte, sind in der Regel nicht im gesamten Plasma identisch sondern unterliegen einer positionsabhängigen Veränderung. Eine Randbedingung bei CF-LIBS ist, dass diese Parameter im gesamten Plasma gleich sind. Unter Einhaltung dieser Randbedingung wurde der Einfluss der optischen Dichte auf die ermittelten Temperaturen und Konzentrationen untersucht um den Einfluss der Selbstabsorption in den Folgeuntersuchungen minimieren zu können.

b) Einfluss inhomogener Temperatur und Dichteverläufe

Vor allem anfänglich unterliegen LIPs starken Temperatur- und Dichtegradienten. Diese wurden unter Einhaltung der Erhaltungssätze simuliert. Die Gradienten wurden sowohl statisch vorgegeben als auch nach der Simulation der Plasmaexpansion aus einem

dynamischen Modell ermittelt, wobei die dynamisch ermittelten Gradienten den realen Gradienten in LIPs am nächsten kommen. Das Modell, welches für die Simulationen verwendet wurde, ist in Abschnitt 2.3 beschrieben.

c) Auswertung vollständiger Spektren

Die Untersuchungen a) und b) erfolgten anhand einzeln berechneter Spektrallinien, welche nicht zu einem vollständigen Spektrum summiert wurden. Durch Summierung der einzelnen Spektrallinien, wurden vollständige Spektren erzeugt, wie sie auch im Experiment erhalten werden. Der hier untersuchte Einfluss ist der der Linienüberlagerung.

Es existieren einige weitere Einflussgrößen, welche CF-LIBS beeinträchtigen, die aber in den Simulationen eliminiert werden können: Normalerweise ist für CF-LIBS eine Intensitätskalibrierung des verwendeten Detektionssystems erforderlich. Diese konnte bei den Simulationen entfallen, da im Modell ein konstantes Ansprechverhalten simuliert werden kann. Die Unsicherheit der tabellierten Linienparameter konnte dadurch vernachlässigt werden, dass derselbe Datensatz zur Generierung der Spektren und zur späteren Auswertung herangezogen wurde. Eventuelle Fehler in den tabellierten Werten kompensieren sich hierdurch. Das lokale thermodynamische Equilibrium (LTE) ist Teil der Berechnungsgrundlage des verwendeten Modells und war daher gewährleistet. Dadurch wurde gewährleistet, dass beobachtete Ungenauigkeiten ausschließlich von den untersuchten Parametern herrührten.

Es wurde ein ternäres Modellplasma bestehend aus 98,9 % Eisen, 1,0 % Kupfer und 0.1 % Silicium simuliert. Diese Zusammensetzung wurde gewählt, um die Leistungsfähigkeit von CF-LIBS zur Bestimmung von Matrixelementkonzentrationen, Konzentrationen einfacher Komponenten und Spurenkomponenten zu untersuchen. Bei der Berechnung statischer Gradienten wurde eine große Anzahl an Emissionslinien simuliert. Für Eisen wurden in einem Spektralbereich von 220-240 nm 112 bzw. 70 Linien für Fe(I) bzw. Fe(II) gewählt. Die 20 bzw. 40 Linien von Cu(I) bzw. Cu(II) lagen in einem Wellenlängenbereich von 220-230 nm und die Linien von Si(I) bzw. Si(II) (23 bzw. 27 Linien) im Bereich von 210-250 nm (Tabelle 6-2). Aufgrund der deutlich höheren Rechenzeit wurden für das dynamische Modell weniger Linien (10-20) in engeren Spektralbereichen ausgewählt. Es wurden nur ausreichend intensive Linien mit einer

Oszillatorstärke > 0.001 verwendet. Die Übergangswahrscheinlichkeiten, Entartungen und Energiewerte der beteiligten Niveaus wurden der Kurucz-Datenbank¹³⁴ und die Zustandssummen den Tabellen von Drawin und Fellenbok¹³⁵ entnommen. Die Starkverbreiterungsparameter entstammen den Tabellen von Griem⁶⁷. Für Linien, für die keine Starkparameter tabelliert sind, wurden Parameter von Linien derselben Spezies verwendet. Der bei dieser Annahme gemachte Fehler ist klein, da dieselben Parameter zur Erzeugung und zur Auswertung der Spektren verwendet wurden und sie sich daher eliminieren.

Die erzeugten Spektren wurden im nächsten Schritt ausgewertet. Da die Linien nicht zu einem Spektrum überlagert wurden, konnte jede Linie einzeln integriert und entsprechend Gleichung 23 der Boltzmann Plot für jedes Element sowohl im atomaren als auch im ionisierten Zustand berechnet werden. Es wurden nur einfach ionisierte Spezies berücksichtigt^{12, 13, 87, 136}. Zum Vergleich wurden beide Speziesdichten für jedes Element sowohl über einen eigenen Boltzmann Plot als auch anhand der Saha-Gleichung aus der jeweils anderen Speziesdichte desselben Elements bestimmt. Parallel zu diesen idealisierten Methoden wurden auch vollständige, überlagerte Spektren mithilfe der LIBS++ Software von Ciucci, Corsi¹³ ausgewertet. Die Trennung der einzelnen Linien erfolgte in dieser Software über Anpassung mittels eines pseudo-Voigt-Profiles¹³⁷. Dieses Vorgehen kann zu Fehlern führen, wenn die Linien nicht symmetrisch sind oder sich überlagern, wie es bei experimentell gemessenen Spektren häufig vorkommt. Für die Konzentrationen können unterschiedliche Unsicherheiten Δc_i^U und Δc_i^L ermittelt werden. Die Superskripte U und L stehen für die obere (upper) und untere (lower) Grenze. Hierfür wurden folgende Gleichungen verwendet, die sich aus der Annahme bei CF-LIBS, dass alle vorhandenen Spezies vollständig detektiert werden (Abschnitt 2.5.2, Gl. 37), herleiten lassen:

$$c_i^U = c_i^{max} - \bar{c}_i, \quad \Delta c_i^L = \bar{c}_i - c_i^{min}, \quad c_i = \bar{c}_i \pm \Delta c_i^{U,L} \quad (51)$$

mit

$$\bar{c}_i = \frac{\bar{\rho}_i}{\sum_j \bar{\rho}_j}, \quad c_i^{max} = \frac{\rho_i + \Delta \rho_i}{\rho_i + \Delta \rho_i + \sum_{j,j \neq i} \bar{\rho}_j}, \quad c_i^{min} = \frac{\rho_i - \Delta \rho_i}{\rho_i - \Delta \rho_i + \sum_{j,j \neq i} \bar{\rho}_j}, \quad (52)$$

Diese Annahme ist in den hier dargestellten theoretischen Experimenten immer erfüllt.

c_i und ρ_i sind die Konzentration und Dichte eines Elements i . Die Dichte ergibt sich aus den Teilchendichten n_i^{tot} nach $\rho_i = n_i^{tot} \cdot M_i \cdot N_A^{-1}$ wobei M_i die Molmasse der betrachteten Spezies ist.

4.1.2 Statisches, homogenes Plasma

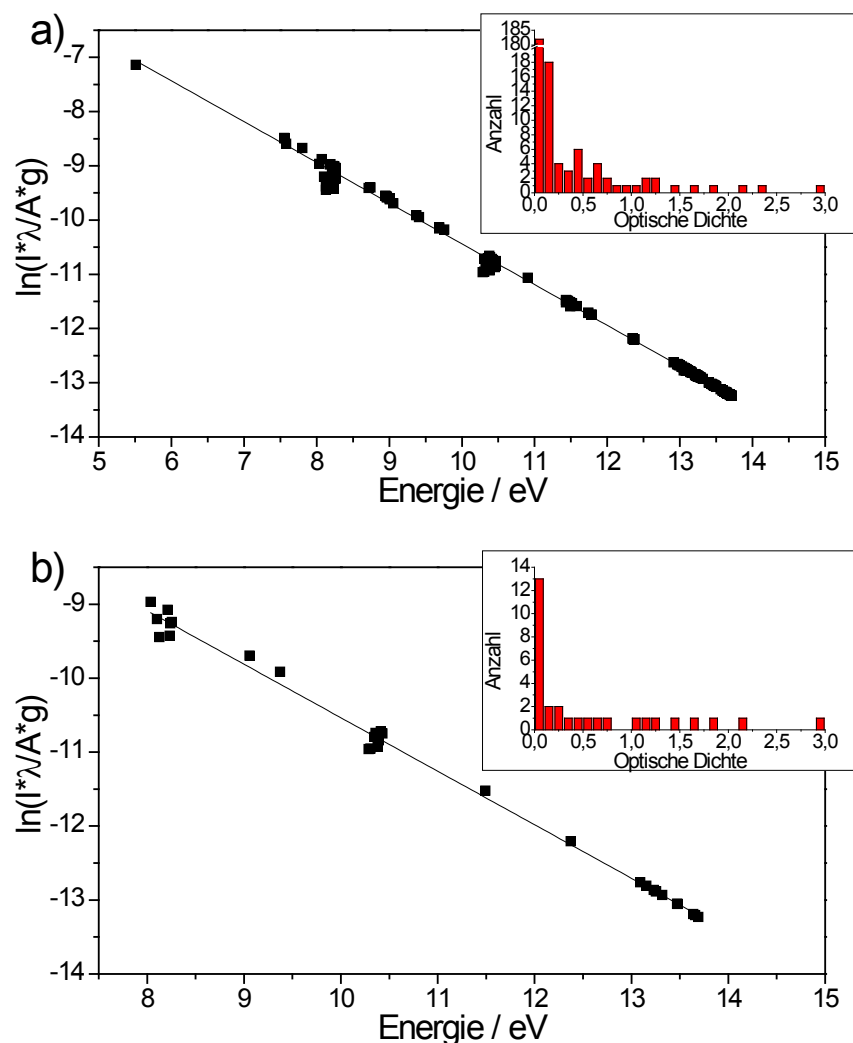


Abbildung 4-1: Boltzmann Plots für a) alle Linien im untersuchten Bereich von 220 - 225 nm und b) nur Linien, die in experimentellen Spektren sichtbar sind. Ebenfalls dargestellt sind die Histogramme der optischen Dichte der untersuchten Linien.

Im Falle eines statischen, homogenen Plasmas sind außer der geringen optischen Dichte alle Bedingungen gemäß Abschnitt 2.5.2 für CF-LIBS erfüllt. Werden zudem nur optisch dünne Linien betrachtet, weisen die Ergebnisse der Boltzmann Plots Unsicherheiten (Abschnitt 2.4.1) unter 0.1 % auf. Mit diesem Test kann sichergestellt werden, dass das in diesem Abschnitt verwendete Software fehlerfrei funktioniert. Hierbei wurde ein

Plasma mit einer ablatierten Masse von $0.05\ \mu\text{g}$ und einen Radius von $0.1\ \text{cm}$ angenommen. Es hatte eine Dichte von $1.2 \times 10^{-5}\ \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ bei einer Temperatur von $15000\ \text{K}$. Die einzige Quelle für Nichtlinearitäten beim Boltzmann Plot eines statischen, homogenen Plasmas im LTE ist die optische Dichte (OD). Für ein optisch dünnes Plasma wurden Fe(II)-Linien im Spektralbereich von $220\text{-}225\ \text{nm}$ simuliert (Tabelle 6-1). In diesem Bereich befinden sich 223 optisch dünne Linien mit einer $\text{OD} < 1$ und 11 optisch dichte Linien mit einer $\text{OD} > 1$. Infolgedessen kann der Boltzmann Plot aus 95 % optisch dünnen Linien gebildet werden (Abbildung 4-1 a), was zu einer hohen Linearität führt.

Die daraus ermittelte Plasmatemperatur beträgt $15440\ \text{K}$, was einer Abweichung von 3 % von den im Modell vorgegebenen $15000\ \text{K}$ entspricht. Die anhand der Boltzmann Plots ermittelten Elementkonzentrationen weisen (in relativen Einheiten) Fehler von 0.04 % für das Matrixelement (Fe, 98.9 %), 0.4 % für die Legierungskomponente (Cu, 1 %) und 30 % für die Spurenkompente (Si, 0.1 %) auf. Von den 223 optisch dünnen Linien können manche aufgrund ihrer geringen Intensität im Experiment nicht beobachtet werden. Reduziert man den Liniensatz auf die Linien, welche im experimentellen Spektrum von Stahl im untersuchten Spektralbereich detektiert und unterschieden werden konnten, bleiben von den optisch dünnen Linien mit einer $\text{OD} < 1$ 22 übrig. Von den optisch dichten Linien konnten drei nicht eindeutig zugeordnet werden und wurden deshalb aus dem Datensatz entfernt. Ein Boltzmann Plot, der durch Auswertung der reduzierten Anzahl an Linien erhalten wurde, ist in Abbildung 4-1 b dargestellt. Nach wie vor überwiegen die optisch dünnen Linien mit ungefähr doppelter Anzahl gegenüber den optisch dichten Linien (Histogramm in Abbildung 4-1 b). Dennoch kann eine Zunahme der Streuung der Werte des Boltzmann Plots von $R^2 = 0.998$ zu 0.995 beobachtet werden, was zu einer Temperatur von $16050\ \text{K}$ führt. Das entspricht einem Fehler von 7 %. Diese Überbestimmung der Temperatur resultiert wiederum in höheren Fehlern in der Bestimmung der Elementkonzentrationen: $< 0.5\ \%$ für Fe, 40 % bzw. 80 % für Cu bzw. Si.

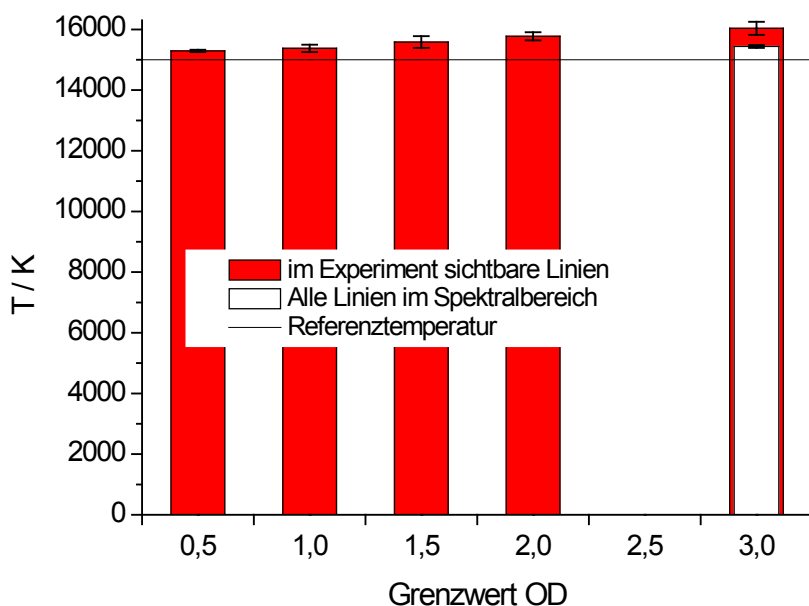


Abbildung 4-2: Temperaturen als Ergebnis des Boltzmann Plots bei unterschiedlichen Grenzwerten für die optische Dichte.

Verwendet man aus diesem Satz von Linien nur noch diejenigen mit einer OD kleiner einem bestimmten Grenzwert, kann eine direkte Abhängigkeit der Temperatur vom Grenzwert beobachtet werden (Abbildung 4-2). Je niedriger der Grenzwert gewählt wird, desto genauer ist die ermittelte Temperatur, d. h. sowohl die Abweichung zwischen vorgegebener Temperatur und bestimmter Temperatur als auch die Unsicherheit der Temperatur sind kleiner. Die in diesem Beispiel beobachtete Zunahme der Temperatur mit steigender optischer Dichte kann damit erklärt werden, dass sich die optisch dichten Linien bei niedrigeren Energien befinden. Da die ermittelte Intensität dieser Linien aufgrund der Selbstabsorption niedriger ausfällt, wird die Steigung der Gerade flacher. Der Trend ist spezifisch für die gewählten Übergänge und kann somit nicht verallgemeinert werden.

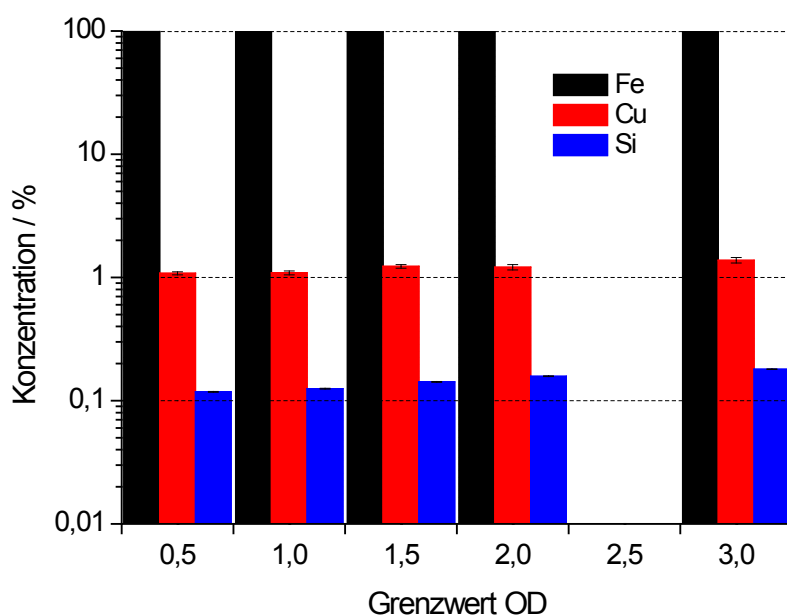


Abbildung 4-3: Konzentrationen als Ergebnis des Boltzmann Plots bei unterschiedlichen Grenzwerten für die optische Dichte.

Ein solcher Zusammenhang kann auch bei den Konzentrationen (Abbildung 4-3) beobachtet werden. Hier ist jedoch zu erkennen, dass sich die Unsicherheiten in der Steigung der Boltzmann Plots deutlich stärker auf die NebenkompONENTEN auswirken als auf das Matrixelement, obwohl nur bei diesem optisch dichte Linien vorliegen. Eine entscheidende Rolle spielen hierbei die Gleichungen zur Berechnung der Konzentration (Gl. 51). Die Konzentration jedes Elements wird auf die Summe der Dichten aller Elemente bezogen. Kleine Fehler in der Bestimmung eines beliebigen Elements (in diesem Fall des Matrixelements) wirken sich daher besonders stark auf die ermittelten Konzentrationen von Elementen mit geringem Anteil an der Gesamtzusammensetzung aus. Dies beschränkt die Einsetzbarkeit von CF-LIBS auf die Quantifizierung hoch konzentrierter Probenbestandteile von mindestens 1 %. Die optische Dichte ist also ein wichtiger Faktor, der zur Unsicherheit von CF-LIBS beiträgt. Dennoch konnte gezeigt werden, dass in einem Liniensatz mit überwiegend optisch dünnen Linien eine geringe Zahl optisch dichter Linien toleriert werden kann.

4.1.3 Statisches, inhomogenes Plasma

Statische Plasmen mit unterschiedlichen, definierten räumlichen Temperatur- und Dichtegradienten wurden so berechnet, dass für alle untersuchten Gradienten die ablatierte Masse M und die innere Energie U (Gl. 54) identisch waren. Alle Werte wurden für eine bessere Vergleichbarkeit basierend auf den Werten für das homogene Plasma mit einer ablatierten Masse von $0.05 \mu\text{g}$ und einem Plasmaradius von 0.1 cm bei einer Dichte von $1.2 \times 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ und einer Temperatur von 15000 K berechnet. Zur Simulation nicht homogener, nicht isothermer Plasmen wurden parabolische Gradienten in der Form

$$\begin{aligned}\rho(r) &= \rho_0 + (\rho_R - \rho_0) \frac{r^2}{R^2} \\ T(r) &= T_0 + (T_R - T_0) \frac{r^2}{R^2}\end{aligned}\tag{53}$$

angenommen, wobei R der Plasmaradius ist und r der Abstand vom Plasmamittelpunkt mit $0 < r < R$. Die Werte im Zentrum T_0 und ρ_0 wurden vorgegeben, während die Werte am Plasmarand T_R und ρ_R über die Erhaltungssätze:

$$\begin{aligned}4\pi \int_0^R \rho(r) r^2 dr &= M = \text{const} \\ 4\pi \int_0^R c_V \rho(r) T(r) r^2 dr &= U = \text{const}\end{aligned}\tag{54}$$

bestimmt wurden.

Wird Die Temperatur bzw. die Dichte variiert, während der jeweils andere Parameter konstant gehalten wird, ergeben sich aus Gleichung 54 folgende Gleichungen für die Dichte (ρ_R) bzw. Temperatur (T_R) am Plasmarand:

$$\begin{aligned}\rho_R &= \frac{5M}{4\pi R^3} - \frac{2}{3}\rho_0 \\ T_R &= \frac{5}{4} \cdot \frac{U}{c_V \pi \rho_0 R^3} - \frac{2}{3}T_0\end{aligned}\tag{55}$$

c_V ist die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen. Da die Dichte nicht von der Temperatur abhängt und in diesen Untersuchungen die ablatierte Masse und der Plasmaradius konstant gehalten wurden, ändern sich die Berechnungen für die

Dichtegradienten nicht, wenn man von einzelnen (nur Temperatur oder Dichte) zu gemischten (sowohl Temperatur als auch Dichte sind inhomogen) Gradienten übergeht. Die Temperatur am Plasmarand ist über die innere Energie von den Dichtegradienten abhängig:

$$dU = C_v \cdot 4\pi r^2 \cdot dr \cdot \rho(r)T(r) \quad (56)$$

Damit verändert sich die Gleichung für T_R durch Einsetzen von Gl. 53 zu

$$T_R = \left[\frac{35 \cdot U}{4\pi c_v R^3} - \frac{2}{3} T_0 (4\rho_0 + 3\rho_R) \right] \cdot \frac{1}{2\rho_0 + 5\rho_R} \quad (57)$$

Zur Untersuchung statischer, inhomogener Plasmen wurden unter Verwendung von Gl. 53 Gradienten unterschiedlicher Steilheit für die Temperatur und Dichte berechnet. Sie können als schwach ($4 \cdot 10^4 \text{ K cm}^{-1}$ und $3 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$), moderat ($1.2 \cdot 10^5 \text{ K cm}^{-1}$ und $9 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$) und steil ($2.1 \cdot 10^5 \text{ K cm}^{-1}$ und $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ g cm}^{-3} \text{ cm}^{-1}$) klassifiziert werden, was idealisierten Bedingungen (reale Temperatur- und Dichteverläufe sind ungleichmäßiger) in einem Plasma zu späten bis frühen Zeiten entspricht. Die angegebenen Werte entsprechen der Steigung im Schnittpunkt mit den im Abschnitt 4.1.2 beschriebenen homogenen Werten von 15000 K und $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$. Für diese Untersuchung wurden nur optisch dünne Linien verwendet, um den Einfluss der Selbstabsorption auszuschließen. Im Fall dass nur ein Parameter (entweder Dichte oder Temperatur) verändert wird, sind die Fehler der Konzentrationsbestimmung für alle Gradienten minimal (0.03 % für Fe, 3.4 % für Cu und 13 % für Si).

Um ein realistischeres Beispiel zu untersuchen, wurden die Gradienten überlagert. Dadurch ändert sich nur der Temperaturgradient entsprechend Gl. 57 während der Dichtegradient aufgrund der Randbedingung konstanter Masse unverändert bleibt. Die verwendeten Gradienten sind in Abbildung 4-4 dargestellt.

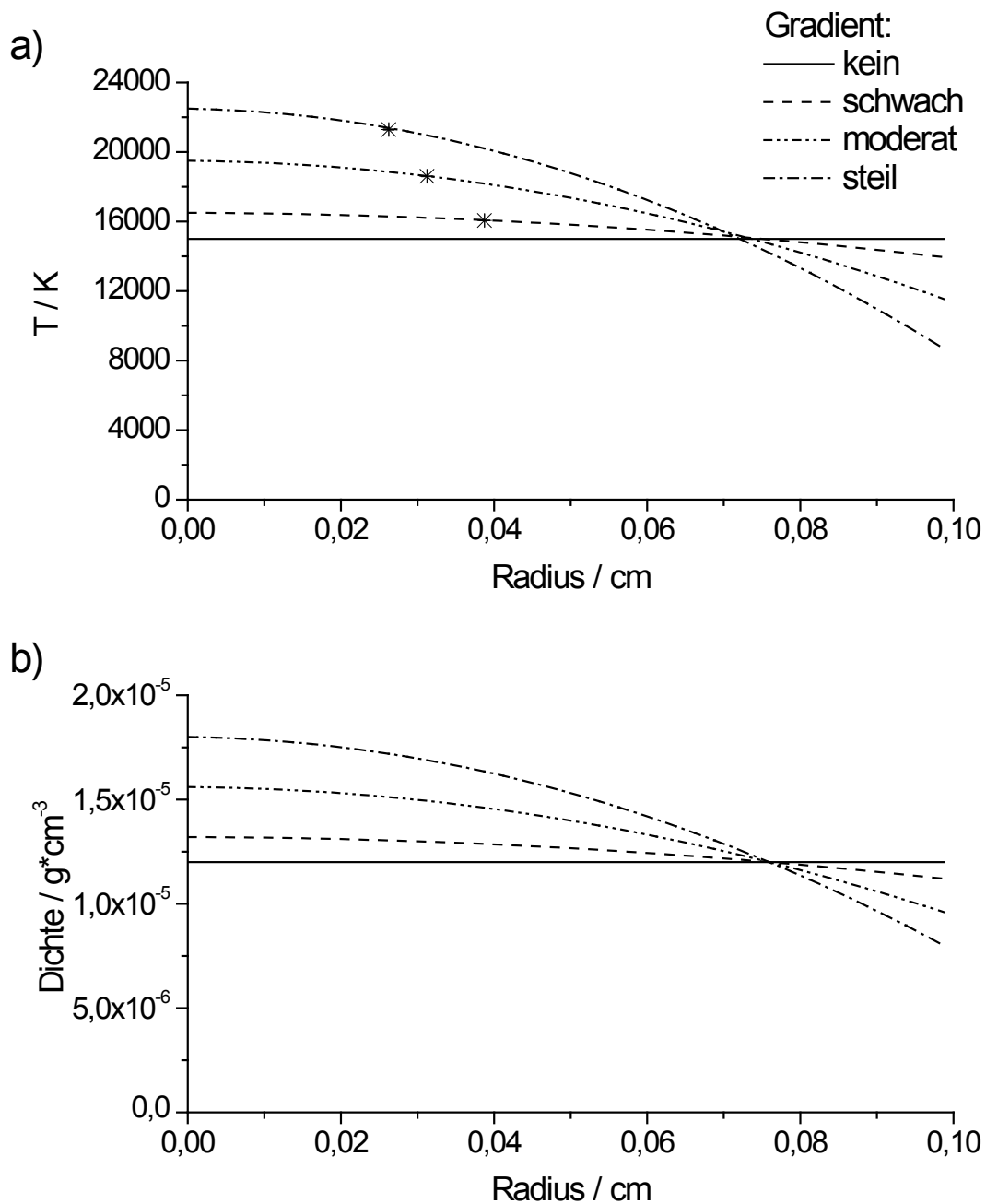


Abbildung 4-4: Temperatur- (a) und Dichtegradienten (b) welche für die Simulation statischer, inhomogener Plasmen verwendet wurden. Die Sterne in den Temperaturplots zeigen die Temperatur welche mittels Boltzmann Plot ermittelt wurden an der entsprechenden radialen Position. Die Horizontalen Linien zeigen die Werte für ein homogenes Plasma mit konstanten Parametern entsprechend Abschnitt 4.1.2.

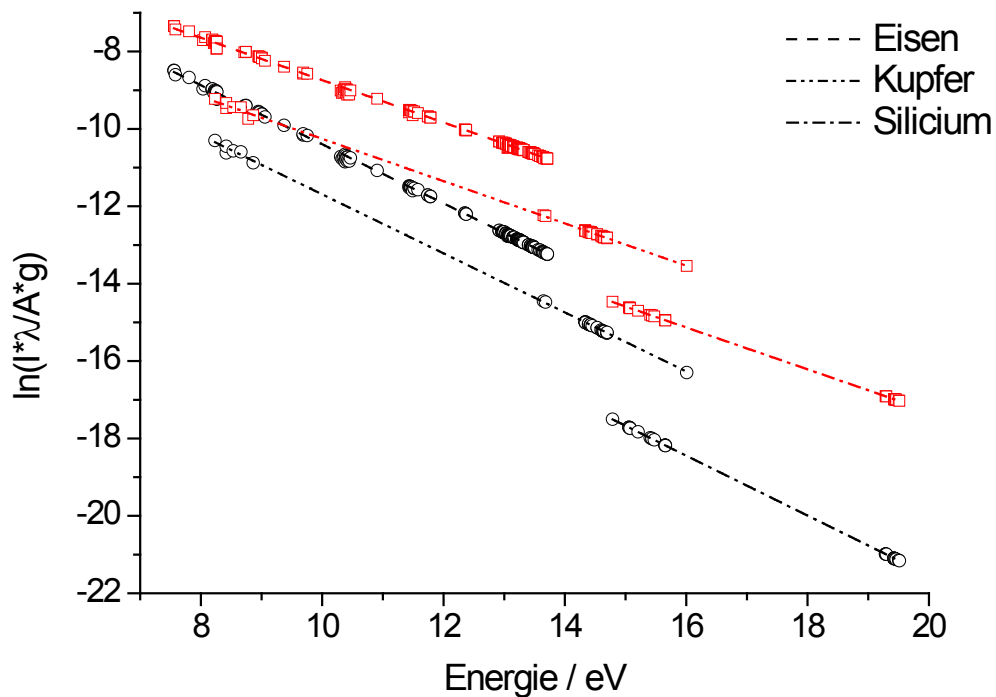


Abbildung 4-5: Boltzmann Plots aller Elemente für ein homogenes Plasma (rot) und ein Plasma mit steilen Temperatur- und Dichtegradienten (schwarz).

Die für diese Gradienten ermittelten Boltzmann Plots (Abbildung 4-5) verlaufen nahezu parallel für die verschiedenen untersuchten Elemente bei denselben Bedingungen. Dadurch konnte gezeigt werden, dass mit allen Komponenten des Plasmas die gleiche Temperatur ermittelt wird, d.h. es können alle Komponenten für die Temperaturbestimmung verwendet werden. Im Falle eines homogenen Plasmas (rot in der Abbildung) entspricht diese Temperatur der Temperatur im gesamten Plasma. Für das inhomogene Plasma ist das anders. Hier muss die ermittelte Temperatur als eine „effektive“ Temperatur betrachtet werden. Diese Radialpositionen sind zur Veranschaulichung in Abbildung 4-4 a durch Sterne dargestellt.

Tabelle 4-1: Ergebnisse der Temperatur und Konzentrationsbestimmung mit der Boltzmann Plot Methode im Falle von Gradienten unterschiedlicher Steilheit und unter Verwendung von atomaren (normal) und ionischen Spezies (fett). Die Unsicherheiten ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung nach Gl. 25. Dargestellt sind außerdem die niedrigste und die höchste Temperatur des jeweiligen Temperaturgradienten.

| grad(T, ρ) | C_{Fe} , % | | C_{Cu} , % | | C_{Si} , % | | T_{min} , K | T_{max} , K | $T_{B,MW}$, K |
|------------------|--------------|------------------------------|--------------|------------------------------|--------------|--------------------------------|---------------|---------------|----------------------------------|
| schwach | 99.00 | +0.05 -0.06 | 0.88 | +0.02 -0.02 | 0.12 | +0.002 -0.002 | 13951 | 16469 | 15608 \pm 16 |
| | 98.93 | +0.01 -0.01 | 0.97 | +0.03 -0.03 | 0.10 | +0.001 -0.001 | | | 16062 \pm 18 |
| moderat | 98.93 | +0.05 -0.05 | 0.94 | +0.03 -0.03 | 0.13 | +0.003 -0.003 | 11545 | 19402 | 15782 \pm 15 |
| | 98.90 | +0.02 -0.02 | 1.00 | +0.03 -0.03 | 0.09 | +0.001 -0.001 | | | 18606 \pm 23 |
| steil | 98.81 | +0.10 -0.12 | 1.04 | +0.14 -0.14 | 0.14 | +0.009 -0.009 | 8684 | 22329 | 14861 \pm 36 |
| | 98.92 | +0.02 -0.02 | 0.99 | +0.03 -0.03 | 0.09 | +0.001 -0.001 | | | 21292 \pm 36 |
| Vorgabe | 98.9 | | 1 | | 0.1 | | | | |

Die Ergebnisse für Konzentrationen und Temperaturen, welche bei den drei untersuchten überlagerten Gradienten ermittelt wurden, sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst. Für jeden Gradienten und jedes Element wurde der Boltzmann Plot einmal nur unter Verwendung ionischer Spezies (fettgedruckt) und einmal nur unter Verwendung atomarer Spezies (normal) erstellt. Die Dichte der jeweils anderen Spezies wurde anhand der Saha-Gleichung (Gl. 9) ermittelt.

Die Werte in Tabelle 4-1 zeigen, dass die aus ionischen Linien ermittelten Temperaturen immer höher sind, als unter Verwendung atomarer Spezies (zum Vergleich sind auch die simulierte höchste und niedrigste Temperatur des jeweiligen Gradienten angegeben). Das deckt sich mit der Annahme einer „effektiven“ Temperatur, die für Ionen höher ist als für Atome, da sie sich in durchschnittlich heißeren Plasmaregionen aufhalten. Die ermittelten Konzentrationen sind unter Verwendung ionischer Spezies präziser als bei den atomaren Spezies, da bei den vorliegenden Temperaturen Ionen die dominante Spezies im Plasma sind. Sie sind in Abbildung 4-6 dargestellt.

Die hohe Präzision und Richtigkeit in Abbildung 4-6 kann damit erklärt werden, dass im Plasmamodell die Stöchiometrie der ursprünglichen Plasmazusammensetzung in jedem Punkt erhalten bleibt. Das beobachtete Spektrum kann also als Spektrum einer dünnen Plasmaschicht mit einer bestimmten „effektiven“ Temperatur mit nur geringen Variationen der Temperatur und Dichte in dieser Schicht betrachtet werden. In realen Plasmen wird jedoch häufig eine Durchmischung der äußeren Plasmaschichten mit der

Atmosphäre und eine masseabhängige Aufspaltung der Stöchiometrie im Inneren des Plasmas beobachtet. Solche Effekte werden in den Untersuchungen mit dynamischen Plasmen im nächsten Abschnitt berücksichtigt.

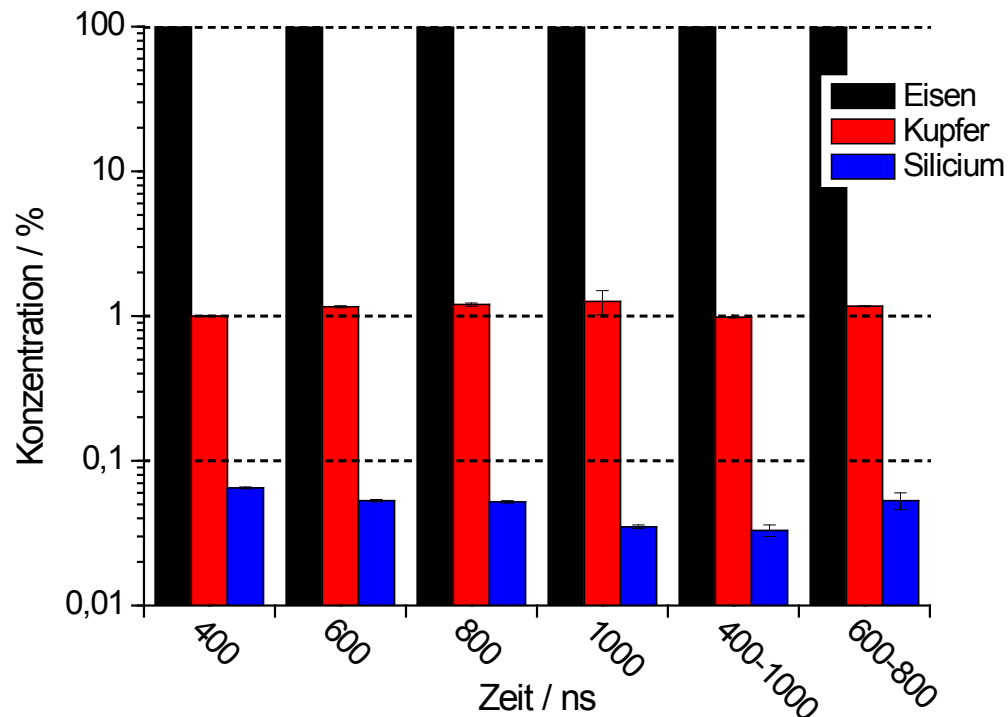


Abbildung 4-6: Mit Boltzmann Plots ermittelte Konzentrationen inhomogener Plasmen mit Temperatur- und Dichtegradienten unterschiedlicher Steilheit. Die gestrichelten Linien markieren die vorgegebenen Werte.

4.1.4 Dynamisches Plasma

Realistischer als statische, parabolische Gradienten werden die untersuchten Plasmabedingungen, wenn sie mit einem dynamischen Modell basierend auf zeitabhängigen physikalischen Effekten, wie Durchmischung von äußeren Plasmaschichten mit der Atmosphäre und Entmischung aufgrund unterschiedlicher Geschwindigkeiten einzelner Elemente, ermittelt werden. Die so ermittelten Temperaturverläufe sind nicht mehr gleichmäßig, sondern weisen teilweise starke Veränderungen in den Gradienten auf (Abbildung 4-7). Außerdem kann die Durchmischung mit der Atmosphäre und eine zeitliche Veränderung der Plasmazusammensetzung berücksichtigt werden. Auch in diesem Fall bleibt jedoch eine Unsicherheit bei der empirischen Wahl der Ausgangs-

parameter. Im Rahmen dieser Arbeit wurden homogene Verteilungen von Temperatur und Dichte als Ausgangsparameter verwendet.

Zur Berechnung eines dynamischen Plasmas wurde ausgehend von einem homogenen, sphärisch symmetrischen Plasma mit einer Temperatur von 35000 K und einer Dichte von $2.4 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ bei $t_0 = 0$ die Entwicklung des Plasmas iterativ bis zum untersuchten Zeitpunkt fortgeführt und für den entsprechenden Zeitpunkt das Spektrum bei der erreichten Temperatur und Dichteverteilung berechnet. Der anfängliche Plasmaradius betrug 0.015 cm bei einer Expansionsgeschwindigkeit von $680 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Die ablatierte Masse wurde mit $0.05 \mu\text{g}$ vorgegeben. Die gewählten Parameter basieren z.T. auf Vorarbeiten^{57, 59}. Zeitlich integrierte Messungen wurden simuliert, indem ab dem angegebenen Startzeitpunkt für jeden Zeitschritt ein Spektrum berechnet und diese anschließend integriert wurden.

Während der dynamischen Berechnung der Plasmaexpansion und Durchmischung bleiben diese homogenen Verteilungen nicht erhalten. Stattdessen bilden sich ungleichmäßige Gradienten unterschiedlicher Steilheit im Inneren des Plasmas, die sich mit der Zeit verändern. Die grundlegenden Bedingungen für den Boltzmann Plot sind damit nicht gegeben. Beispiele für die erhaltenen Temperatur und Dichteverläufe von Fe(I) bzw. Fe(II) sind in Abbildung 4-7 für die angenommene Ausgangsverteilung (0 ns) und nach 400, 800 und 1200 ns dargestellt. Beide Gradienten fallen vom Plasmazentrum zum Plasmarand hin sehr steil ab.

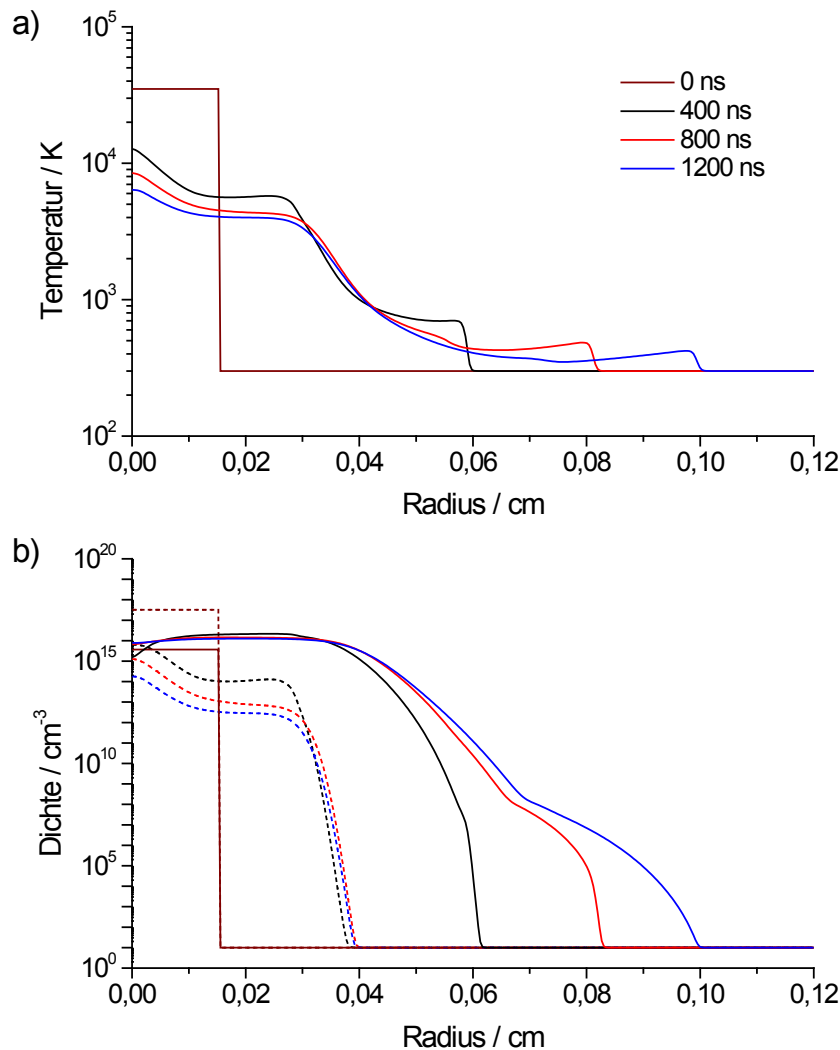


Abbildung 4-7: Temperatur (a) und Dichtegradienten (b) im dynamischen Plasmamodell. Dargestellt sind jeweils die Verläufe zu Beginn (0 ns) und nach 400, 800 bzw. 1200 ns. Für die Dichte sind außerdem getrennt die Verläufe der Speziesdichte für Ionen (gestrichelt) und Atome (durchgezogen) dargestellt.

Es ist zu erkennen, dass die beobachteten Verläufe nicht nur nicht homogen sondern auch nicht monoton sind. Es gibt Bereiche nahezu gleich bleibender Temperatur und Elektronendichte und gleichzeitig Bereiche mit sehr steilen Veränderungen beider Parameter. Die Temperatur fällt außerdem nicht monoton ab, sondern steigt zum Rand hin noch einmal in einer Schockwelle an, welche in den Simulationen beobachtet werden kann (Daten hier nicht gezeigt). Besonders auffällig ist die stark unterschiedliche Verteilung von Atomen und Ionen im Plasma. Ionische Spezies konzentrieren sich im Plasmazentrum, wo die Temperatur am höchsten ist, während Atome im gesamten Plasma anzutreffen sind. Der im vorherigen Abschnitt beschriebene parabolisch abfallende Verlauf findet sich in diesen dynamisch erhaltenen Verläufen nur ansatzweise wieder.

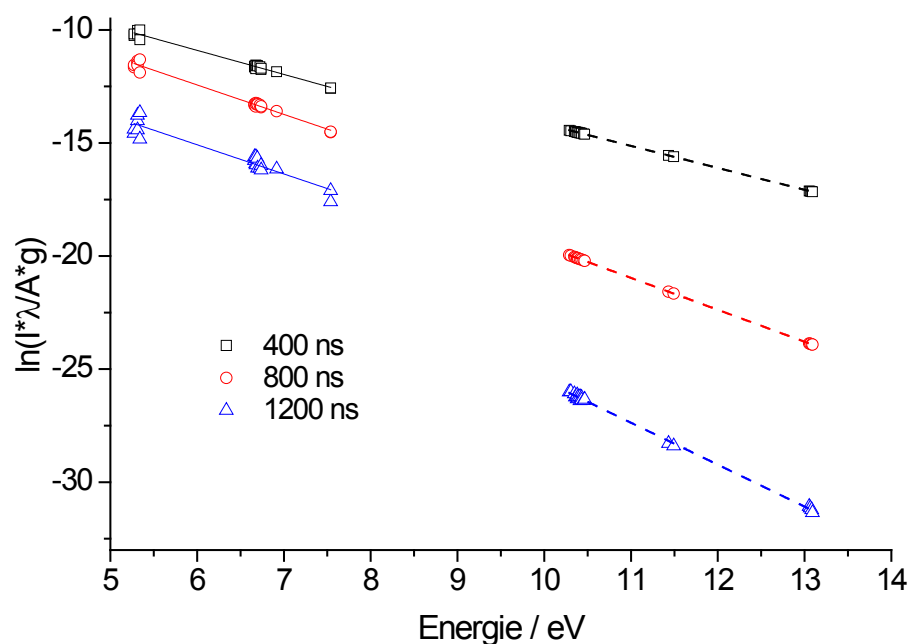


Abbildung 4-8: Boltzmann Plots von Fe(I)- (durchgezogen) und Fe(II)- Linien (gestrichelt) dynamisch berechneter Plasmen nach 400, 800 und 1200 ns.

Trotz des starken Gefälles im räumlichen Verlauf der Temperatur weisen die Boltzmann Plots nur eine geringe Streuung auf (Abbildung 4-8). Auch hier kann dieses Verhalten damit erklärt werden, dass die effektive Plasmazone räumlich begrenzt ist und daher auch nur einen schwachen Gradienten bei hoher Dichte aufweist. Solche effektiven Zonen können je nach Spezies eines Elements, aber auch für Elemente unterschiedlicher Ionisierungsenergie, je nach Temperaturverteilung unterschiedlich sein. Bei näherer Betrachtung von Abbildung 4-7 b fällt auf, dass ionische Spezies deutlich weiter im Plasmainternen lokalisiert sind, wo entsprechend Abbildung 4-7 a eine erhöhte Temperatur vorherrscht. Dies resultiert allgemein in einem flacheren Verlauf der Boltzmann Plots ionischer Spezies im Vergleich zu atomaren Spezies und in einer höheren Temperatur bei der Betrachtung ionischer Spezies. Dieser Effekt wurde in experimentellen Untersuchungen bereits mehrfach beobachtet^{14, 64, 86}. Eine Zusammenführung von Emissionslinien ionischer und atomarer Spezies zu einem Saha-Boltzmann-Plot¹³⁶ erscheint in diesem Zusammenhang wenig sinnvoll. Daher sind in Tabelle 4-2 die Ergebnisse der Temperaturbestimmung für jede Spezies separat angegeben.

Tabelle 4-2: Ergebnisse der Boltzmann Plot Methode für Konzentrationen und Temperaturen, die unter Verwendung von Linien des jeweils angegeben Elements ermittelt wurden. Fettgedruckte Ergebnisse wurden aus Ionenlinien, normal gedruckte Werte aus Atomlinien gewonnen. Für die Zeiten 400, 600, 800 und 1000 ns wurde dem Plasma die entsprechende Zeit gegeben, sich zu entwickeln und dann ein Schnappschuss der aktuellen Emission gemacht. Für die Zeiträume 400-1000 ns bzw. 600-800 ns wurde ab der Startzeit für jede Nanosekunde ein Spektrum berechnet und anschließend integriert. Das entspricht dem experimentell üblichen Fall, in dem ab einer festgelegten Verzögerungszeit für einen bestimmten Zeitraum gemessen wird. Die Unsicherheiten der Temperaturbestimmung ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung nach Gl. 25 (Abschnitt 2.4.1), die der Konzentrationen nach Gl. 51 (Abschnitt 4.1.1).

| Zeit, ns | $C_{Fe}, \%$ | $C_{Cu}, \%$ | $C_{Si}, \%$ | $T_B(Fe), K$ | $T_B(Cu), K$ | $T_B(Si), K$ |
|----------|--|---|--|------------------|------------------|------------------|
| 400 | 98.92 ^{+0.24} _{-0.43} | 0.98 ^{+0.26} _{-0.26} | 0.09 ^{+0.01} _{-0.01} | 10907 ± 288 | 10254 ± 62 | 10403 ± 88 |
| | 98.93^{+0.01}_{-0.01} | 1.00^{+0.01}_{-0.01} | 0.065^{+0.001}_{-0.001} | 11948 ± 7 | 11974 ± 2 | 12242 ± 4 |
| 600 | 98.37 ^{+0.38} _{-0.69} | 1.49 ^{+0.12} _{-0.12} | 0.14 ^{+0.001} _{-0.001} | 9009 ± 236 | 8120 ± 33 | 8175 ± 73 |
| | 98.78^{+0.02}_{-0.02} | 1.16^{+0.02}_{-0.02} | 0.053^{+0.001}_{-0.001} | 8546 ± 1 | 8554 ± 1 | 8636 ± 1 |
| 800 | 98.10 ^{+0.47} _{-0.92} | 1.75 ^{+0.11} _{-0.11} | 0.16 ^{+0.02} _{-0.02} | 8849 ± 255 | 7851 ± 31 | 7911 ± 73 |
| | 98.75^{+0.02}_{-0.02} | 1.20^{+0.03}_{-0.03} | 0.052^{+0.001}_{-0.001} | 8216 ± 1 | 8220 ± 1 | 8295 ± 1 |
| 1000 | 95.40 ^{+1.66} _{-5.94} | 4.28 ^{+0.68} _{-0.67} | 0.34 ^{+0.09} _{-0.09} | 8128 ± 387 | 6671 ± 72 | 6780 ± 144 |
| | 98.71^{+0.25}_{-0.42} | 1.26^{+0.24}_{-0.24} | 0.035^{+0.001}_{-0.001} | 6854 ± 40 | 6858 ± 10 | 6913 ± 1 |
| 400-1000 | 98.82 ^{+0.27} _{-0.5} | 1.08 ^{+0.15} _{-0.15} | 0.10 ^{+0.01} _{-0.01} | 9480 ± 247 | 8892 ± 50 | 8932 ± 79 |
| | 98.98^{+0.01}_{-0.01} | 0.98^{+0.01}_{-0.01} | 0.033^{+0.003}_{-0.003} | 10973 ± 7 | 11052 ± 4 | 11655 ± 4 |
| 600-800 | 98.36 ^{+0.36} _{-0.65} | 1.50 ^{+0.1} _{-0.1} | 0.14 ^{+0.01} _{-0.01} | 9018 ± 230 | 8166 ± 28 | 8217 ± 67 |
| | 98.78^{+0.02}_{-0.02} | 1.17^{+0.01}_{-0.01} | 0.053^{+0.007}_{-0.007} | 8574 ± 1 | 8582 ± 1 | 8668 ± 1 |
| Vorg. | 98.9 | 1 | 0.1 | | | |

Tatsächlich unterscheiden sich auch die berechneten Temperaturen für Atome und Ionen voneinander. Die Temperatur der Atome ist außer in einigen Fällen von Eisen geringer und mit einer größeren Unsicherheit, die über eine Fehlerfortpflanzung (Abschnitt 2.4.1) bestimmt wurde, behaftet. Die höheren Unsicherheiten bei den Berechnungen mit Atomlinien können dadurch erklärt werden, dass die Atome über einen größeren Plasmabereich mit höheren Unterschieden in der Temperatur verteilt sind und die effektive Plasmazone dadurch größer ist als bei Ionen. Es ist außerdem zu beobachten, dass die über Atomlinien ermittelte Temperatur in allen Fällen für das Matrixelement (Fe) höher ist als für die anderen Komponenten (Cu und Si).

Das ist ein Indikator dafür, dass die trotz Filter verbliebene Selbstabsorption aufgrund der deutlich höheren Dichte des Matricelements und einem längeren Absorptionsweg für Atome als für Ionen ausreicht, um die ermittelte Temperatur zu beeinflussen. Um der Möglichkeit unterschiedlicher effektiver Zonen für jede Spezies Rechnung zu tragen, wurde für jede ein eigener Boltzmann Plot erstellt und die Temperatur berechnet.. Aufgrund der deutlich besseren Ergebnisse für ionische Spezies wurden in Abbildung 4-9 nur die hiermit erhaltenen Ergebnisse zusammengestellt.

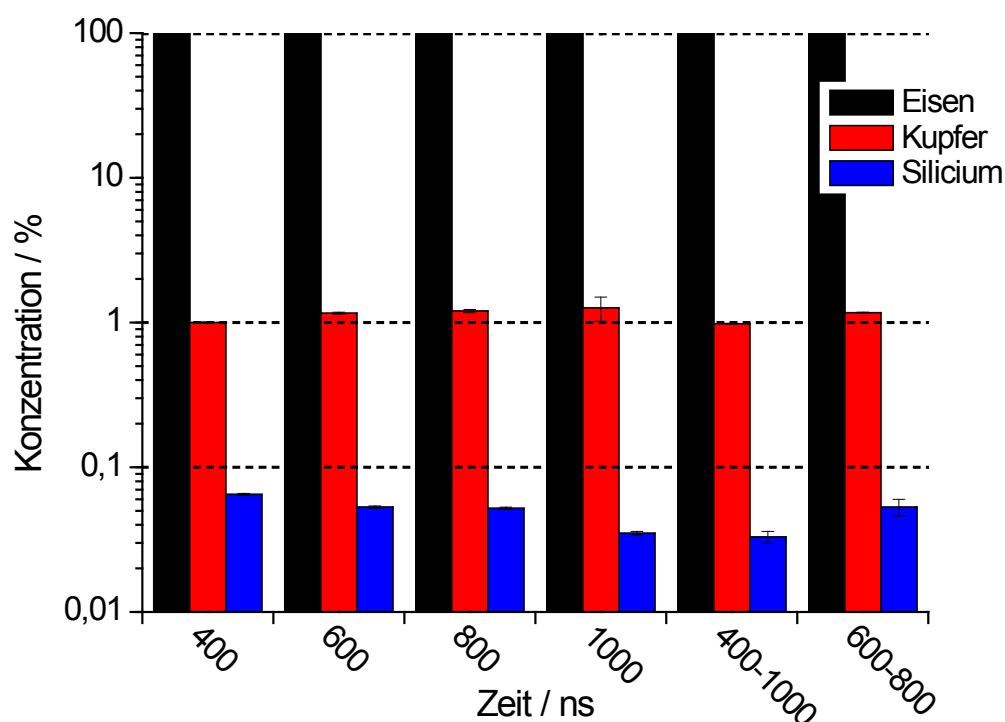


Abbildung 4-9: Mit der Boltzmann Plot Methode ermittelte Konzentrationen für ein dynamisches Plasma zu unterschiedlichen Zeiten und für unterschiedliche Integrationszeiten. Die gestrichelten Linien stehen für die eingestellten tatsächliche Konzentration.

Die Übereinstimmung der Konzentrationen ist sehr gut für das Matricelement Eisen (0.2 % Abweichung). Die zu 1 % enthaltene Komponente Kupfer wurde mit einer Abweichung von 27 % und Silicium mit 70 % Abweichung bestimmt. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den häufig für CF-LIBS berichteten Abweichungen^{10, 16, 138-142}. Auch hier wird eine hohe Richtigkeit für Konzentrationen > 1 % und eine geringe Richtigkeit für Konzentrationen < 1 % gefunden. Zeitintegrierte Messungen tragen nicht zu einer Verbesserung der Ergebnisse bei. Das kann damit erklärt werden, dass der beobachtete Teil des Plasmas innerhalb der Integrationszeit

starken Veränderungen unterliegt (vergl. Abbildung 4-7), da die Temperaturen und Dichten nicht nur räumlich, sondern auch zeitlich variieren. Diese unterschiedlichen Temperaturen und Dichten werden durch den Boltzmann Plot alle mit einer einzigen Temperatur und Dichte ausgedrückt, was zu den großen Unsicherheiten führt.

4.1.5 Anwendung der originalen CF-LIBS Software LIBS++

Die Software LIBS++¹² wird häufig verwendet, um CF-LIBS an experimentellen Daten durchzuführen. Ihre prinzipiellen Abläufe sind in Abschnitt 2.5.2 beschrieben. Um ihre Leistungsfähigkeit zu überprüfen, wurden die simulierten Linien der vorherigen Untersuchungen zu vollständigen Spektren überlagert und analysiert. Der Vorteil bei dieser Vorgehensweise ist, dass die tatsächliche Plasmazusammensetzung, wie bei Messungen von zertifizierten Referenzmaterialien, bekannt ist und die Spektren nicht durch Messfehler und Rauschen beeinträchtigt sind. So kann die Leistungsfähigkeit der Software für die simulierten Grenzfälle abgeschätzt werden. Die simulierten Spektren wurden behandelt wie experimentelle Daten. Die Linien mussten manuell identifiziert und es musste eine Auswahl verwertbarer, nicht überlagerter oder selbst absorbierter Linien getroffen werden.

Zuerst wurden Spektren des statischen, homogenen und optisch dünnen Plasmas analysiert. Sie bestanden aus 112 Fe(I), 12 Cu(I) und 23 Si(I)-Linien im Bereich von 208 bis 251 nm (Tabelle 6-2). Von diesen Linien wurden, wegen Überlagerungen und Absorptionen, nur 60 Fe(I)-Linien manuell ausgewählt, der Rest wurde verworfen. Alle Linien hatten ein symmetrisches Profil und eine $OD \leq 1$. Die Plasmatemperatur wurde auf 15000 K festgelegt. Die erhaltenen Boltzmann Plots sind in Abbildung 4-10 dargestellt.

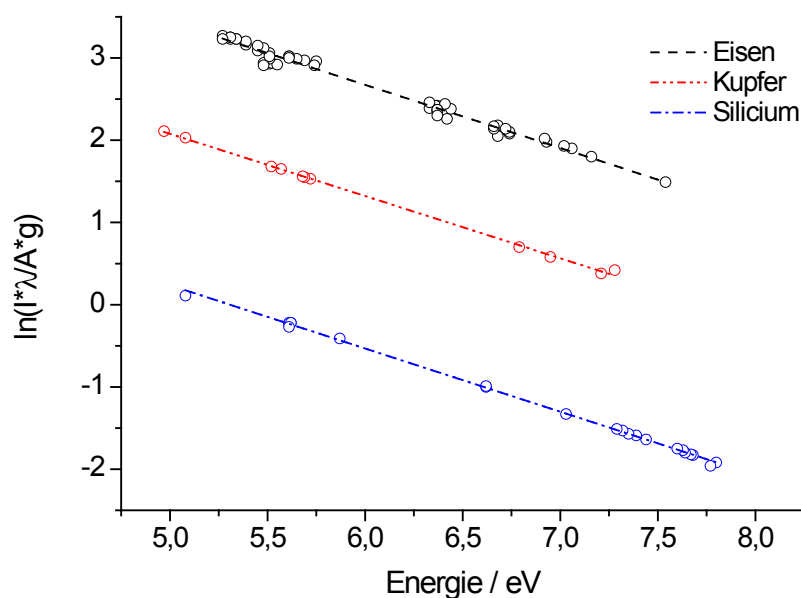


Abbildung 4-10: Boltzmann Plots für ein statisches, homogenes Plasma bei 15000 K ermittelt mit Hilfe der LIBS++ Software.

Auch diese zeichnen sich durch eine geringe Streuung der Werte aus. Die damit ermittelten Temperaturen liegen wie in den idealisierten Beispielen ohne manuelle Linienselektion, aber ohne Überlagerung, aus Abschnitt 4.1.2, nahe an den vorgegeben Werten (15100 ± 240 K für Fe(I), 15300 ± 200 K für Cu(I) und 15100 ± 100 K für Si(I)). Die geringen Abweichungen können mit Unsicherheiten beim Fit der Linienprofile, z. B. aufgrund von Überlagerungen und einer Rest-Selbstabsorption erklärt werden. Über die Breite der Fe(I) 299.817 nm Linie wurde eine Elektronendichte von $(1.9 \pm 0.5) \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ermittelt. Die Dichten der einzelnen Elemente wurden für die Atome über den Achsenabschnitt der Boltzmann Plots bei einer, für alle Elemente festgelegten, Temperatur von 15100 K errechnet. Die Dichten der Ionen konnten unter Verwendung dieser Werte und der Elektronendichte mit Hilfe der Saha-Gleichung (Gl. 9) berechnet werden. Die ermittelten Konzentrationen betragen $98.9^{+1.1}_{-1.5} \%$ für Fe, $1.03 \pm 0.15 \%$ für Cu und $0.11 \pm 0.02 \%$ für Si. Diese Konzentrationswerte stimmen gut mit den vorgegeben überein. Das belegt, dass CF-LIBS für ideale Plasmen zuverlässig funktioniert. Eine manuelle Vorselektion geeigneter Linien ist allerdings erforderlich. Auch das Weglassen ionischer Linien bei der Spektrensimulation beeinträchtigt die Aussagekraft der Methode nicht.

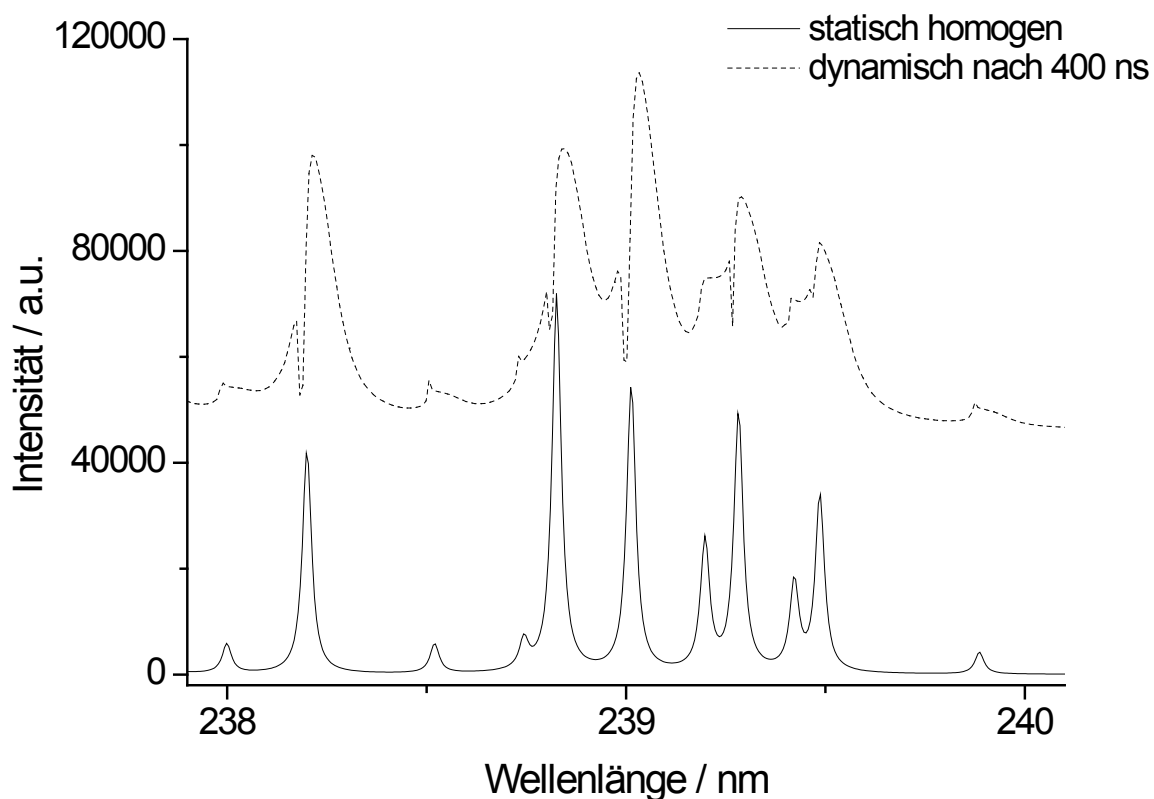


Abbildung 4-11: Ausschnitt aus den simulierten Spektren zur Auswertung mit der LIBS++ Software. Das Spektrum des dynamischen Plasmas wurde zur Veranschaulichung nach oben verschoben. Es handelt sich hierbei um den ungünstigsten Fall, mit starken Überlagerungen, welcher in der Untersuchung simuliert wurde.

Die Spektren, die sich aus der dynamischen Berechnung der Plasmen ergaben, wurden ebenfalls mit der LIBS++ Software ausgewertet. In diesem Fall widersprechen die Plasmaeigenschaften den Annahmen eines homogenen Plasmas, die dem CF-LIBS-Algorithmus zugrunde liegen. Die Spektren, welche mit den Gradienten aus Abbildung 4-7 erhalten werden, zeigen asymmetrische, selbstabsorbierte und selbst-invertierte Linien. Besonders zu frühen Zeiten liegt eine starke Verbreiterung der Linien vor. In Abbildung 4-11 sind Ausschnitte aus den Spektren des statischen, homogenen (durchgezogen) und des dynamischen Plasmas (gestrichelt) dargestellt.

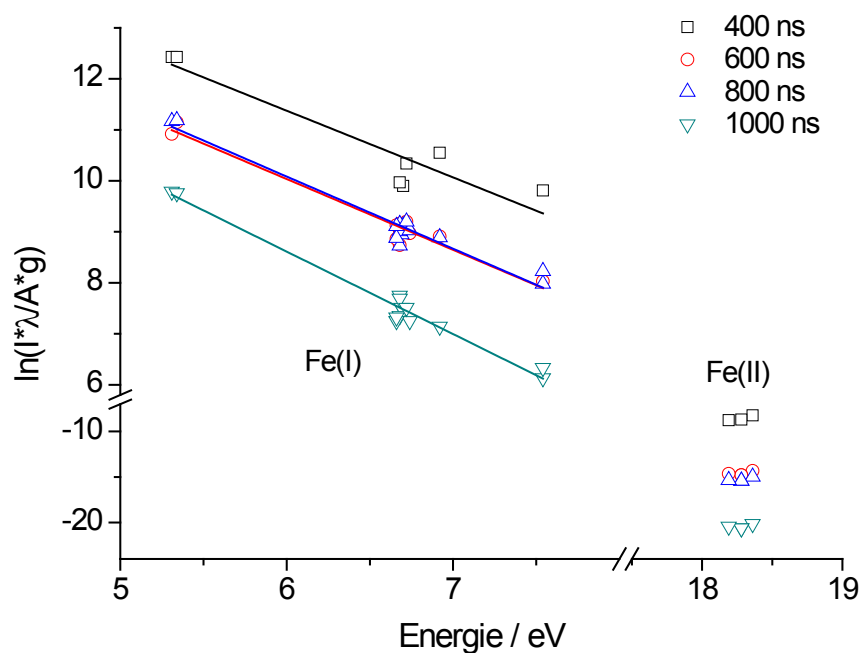


Abbildung 4-12: Boltzmann Plots für dynamisch berechnete Spektren mit starken Temperatur- und Dichtegradienten ermittelt mithilfe der LIBS++ Software. Dargestellt sind die Werte für Fe(I) mit Ausgleichsgeraden ($R^2 = 0.85$ für 400 ns bis $R^2 = 0.97$ für 1000 ns) und für Fe(II) ohne lineare Anpassung.

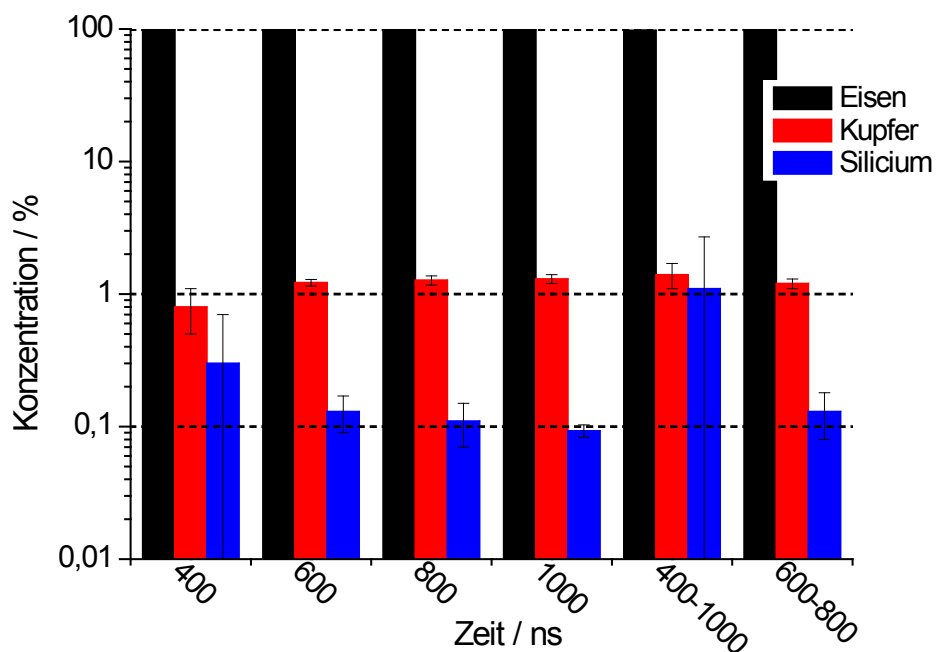


Abbildung 4-13: Mit der LIBS++ Software ermittelte Konzentrationen des dynamischen, inhomogenen Plasmas nach 400, 600, 800 und 1000 ns und für die Zeiträume 400-1000 ns und 600-800 ns. Die gestrichelten Linien markieren die im Modell vorgegebenen Referenzwerte.

Tabelle 4-3: Mit der LIBS++ Software ermittelte Konzentrationen und Temperaturen (für Cu(I)) des dynamisch berechneten Plasmas.

| Delay, ns | $C_{Fe}, \%$ | | $C_{Cu}, \%$ | | $C_{Si}, \%$ | | $T_B(Cu(I)), K$ |
|-----------|--------------|-------------|--------------|----------------|--------------|----------------|-----------------|
| 400 | 98.9 | +1.1 -60 | 0.8 | +0.3 -0.3 | 0.3 | +0.4 -0.3 | 10200 ± 400 |
| 600 | 98.7 | +1.3 -8 | 1.22 | +0.07 -0.07 | 0.13 | +0.04 -0.04 | 8120 ± 30 |
| 800 | 98.6 | +1.4 -13 | 1.27 | +0.1 -0.1 | 0.11 | +0.04 -0.04 | 7890 ± 40 |
| 1000 | 98.6 | +1.4 -11 | 1.3 | +0.1 -0.1 | 0.093 | +0.01 -0.01 | 6960 ± 50 |
| 400-1000 | 97.5 | +2.5 -40 | 1.4 | +0.3 -0.3 | 1.1 | +1.6 -1.1 | 8700 ± 70 |
| 600-800 | 98.6 | +1.4 -13 | 1.2 | +0.1 -0.1 | 0.13 | +0.05 -0.05 | 8000 ± 40 |
| Vorgabe | 98.9 | | 1 | | 0.1 | | |

Es wurden für die Zeiten 400, 600, 800 und 1000 ns und für die Zeiträume 400-1000 ns und 600-800 ns Spektren erzeugt und ausgewertet. Dabei wurden Boltzmann Plots sowohl für Ionen als auch für Atome berechnet. Sie sind in Abbildung 4-12 dargestellt. Die Streuung der einzelnen Werte variiert stark in Abhängigkeit von den einzelnen Spezies und ist generell höher als für die Spektren des homogenen Plasmas (vgl. Abbildung 4-10). Hierzu tragen entscheidend die Abweichungen des Linienprofils vom symmetrischen Fall bei, da in der LIBS++ Software nur symmetrische Fitfunktionen zur Auswahl stehen, aus denen die Integralwerte der Intensitäten berechnet werden. Für einige Spezies konnten daher keine Temperaturwerte ermittelt werden. Für die Temperaturbestimmung wurden aus diesem Grund Linien von Cu(I) verwendet und deren Steigung für alle anderen Spezies festgelegt, um den Achsenabschnitt und damit die Dichte zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4-3 und Abbildung 4-13 zusammengefasst.

Die ermittelten Konzentrationswerte sind sowohl für die Schnappschüsse nach unterschiedlichen Zeiten als auch für die integrierten Zeiträume ungenauer als beim homogenen Plasma. Während die Konzentration des Matrixelements (Fe) mit nur 1 % Fehler bestimmt werden konnte, liegen die Fehler der Neben- und Spurenkomponenten (Cu und Si) im Bereich von 30-300 %, wobei die schlechtesten Ergebnisse bei frühen Zeiten erhalten wurden. In Anbetracht der starken Abweichung von der Bedingung homogener Plasmen durch die simulierten Gradienten sind diese Werte jedoch unerwartet gut. Die deutlich größeren Abweichungen verglichen mit den Auswertungen in den vorigen Kapiteln können vor allem darauf zurückgeführt werden, dass die Linien

wie in experimentellen Spektren überlagert vorlagen und Selbstabsorption nicht ausgeschlossen werden konnte.

4.1.6 Zusammenfassung

Bei der Anwendung der CF-LIBS Methode auf ein ideales, homogenes und optisch dünnes Plasma können die Temperatur und die Konzentration sehr genau bestimmt werden. Es ist wichtig hervorzuheben, dass die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse die größte Genauigkeit aufweisen, die man für die Boltzmann Plot Methode erwarten kann. Wie beschrieben wurden sämtliche Probleme, welche bei Untersuchungen mit experimentellen Daten auftreten können, ausgeschlossen. Dazu gehören Selbstabsorption, Linienüberlagerungen und Unsicherheiten in den tabellierten Linieneigenschaften selbst. Nach wie vor sind nur semiquantitative Aussagen möglich, sobald der idealisierte Fall eines homogenen Plasmas aufgegeben und realistische Plasmen analysiert werden. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass nach Gl. 51 alle Konzentrationen auf die Summe der Dichten zurückgeführt werden, was den Fehler für Elemente geringer Konzentration stark erhöht. Dennoch hat sich gezeigt, dass die Ergebnisse für Komponenten höherer Konzentration selbst für realistische Plasmen mit starken Gradienten in Temperatur und Dichte sehr genau sind. Das ermöglicht die Anwendung von LIBS für die Bestimmung von Elementen in hohen Konzentrationen in industriellen Anwendungen, da hier eine Kalibrierung mit matrixangepassten Proben nicht nötig ist.

Es konnte gezeigt werden, dass die Methode bei Eingabe von Spektren nicht idealisierter Plasmen ungenau wird. Das zeigt sich sowohl in steigenden statistischen Unsicherheiten aufgrund höherer Streuung der Messwerte als auch in der Richtigkeit der Ergebnisse. Daher ist es notwendig, neue Methoden zu entwickeln, die Spektren realer Plasmen als Eingabedatensätze zuverlässig auswerten können. Dafür sind zum einen bessere Modelle und zum anderen eine bessere Kenntnis der tatsächlichen Vorgänge im Plasma nötig. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden daher neuartige Methoden der Plasmacharakterisierung vorgestellt.

4.2 Räumlich aufgelöste Plasmadiagnostik mit der Abel inversion

Die in Abschnitt 4.1 behandelte kalibrationsfreie laserinduzierte Plasmaspektroskopie (CF-LIBS) behandelt das Plasma als eine homogene Einheit. Da reale Plasmen aber nicht homogen sind und aufgrund des Ablationsprozesses nicht zwangsläufig an jeder Stelle im Plasma die Stöchiometrie der Probe vorherrscht²⁷, müssen für eine vollständige Untersuchung orts aufgelöste Messungen durchgeführt werden. Hierfür hat sich aufgrund der Symmetrie der meisten laserinduzierten Plasmen die Abel inversion etabliert⁸⁶. Sie ermöglicht die Rekonstruktion lokaler Emissivitätsspektren welche wiederum eine Einsicht in die Beschaffenheit des Plasmainternen erlauben. Traditionell erfolgt die Auswertung der so ermittelten lokalen Emissivitätsspektren anhand von Boltzmann Plots (Abschnitt 2.4.1) und mit Hilfe der Stark Verbreiterung (Abschnitt 2.4.3) der beobachteten Emissionslinien^{43, 64}. Diese Methoden verwenden integrierte Linienintensitäten und Linienbreiten als kumulative Eingangsdaten. Als Alternative zu diesem Vorgehen kann das gesamte Spektrum bei der iterativen Anpassung eines Modells, basierend auf denselben plasmatheoretischen Grundlagen, durch Monte-Carlo-Optimierung verwendet werden. Durch die vorher erfolgte Abel inversion beschränkt sich die Optimierung hierbei auf die Simulation von Emissivitätsspektren. Eine Plasmaentwicklung oder Lichtausbreitung muss nicht betrachtet werden. Hierdurch entfallen die Unsicherheit der Festlegung von Ausgangsverteilungen und die üblicherweise lange Rechenzeit von mehreren Sekunden pro Spektrum. Inwieweit dies eine Verbesserung der räumlich aufgelösten Plasmadiagnostik bedeutet, ist Ziel dieser Untersuchung. Desweiteren sollen die Grenzen der Anwendbarkeit der Abel inversion bei LIPs untersucht werden.

4.2.1 Vergleich der durch Abel inversion orts aufgelösten traditionellen Plasmadiagnostik mit der Diagnostik durch Monte-Carlo-Optimierung anhand eines Plasmamodells

Eine der häufig diskutierten Ursachen für Asymmetrie im Plasma ist die Inhomogenität der Probenoberfläche. Erzeugt man das Plasma in einem Gas tritt dieses Problem nicht auf und eine sehr hohe Symmetrie kann erreicht werden. Daher eignen sich solche Plasmen für die räumliche Untersuchung mit der Abel inversion besonders gut. Dies

ermöglicht es, die daran anschließenden plasmadiagnostischen Verfahren zu vergleichen. Die traditionellen Verfahren wurden im Abschnitt 2.4 beschrieben. Die damit ermittelten Verläufe werden mit den Ergebnissen aus einem neuen Ansatz, der Monte-Carlo-Optimierung eines Plasmamodells, deren Grundlagen im Abschnitt 2.3.1 beschrieben wurden, verglichen.

Datenaufnahme

Als Probe diente gasförmiges Ar, welches kontinuierlich durch eine Probenkammer gespült wurde, um eine Kontamination durch Luft zu vermeiden. Um eine Abelinversion durchführen zu können, wurde das Spektrometer Acton SpectraPro 2500i unter Verwendung des 1200 mm^{-1} -Gitters wegen der hohen $f/\#$ von 6.5 verwendet. Zur zeitlich aufgelösten Detektion wurde eine ICCD (PI-MAX, Princeton Instruments) mit 512×512 Pixeln verwendet. Die Integrationszeit für jede Messung betrug 20 ns. Es wurde angenommen, dass sich das Plasma bei den gewählten Verzögerungszeiten $\geq 500\text{ ns}$ innerhalb dieses Zeitraumes nur geringfügig ändert. Jedes vertikale Pixel diente der räumlichen Auflösung orthogonal zur Symmetrieachse des Plasmas, jedes horizontale Pixel der spektralen Auflösung. Entlang der Symmetrieachse des Plasmas musste schrittweise gemessen werden.

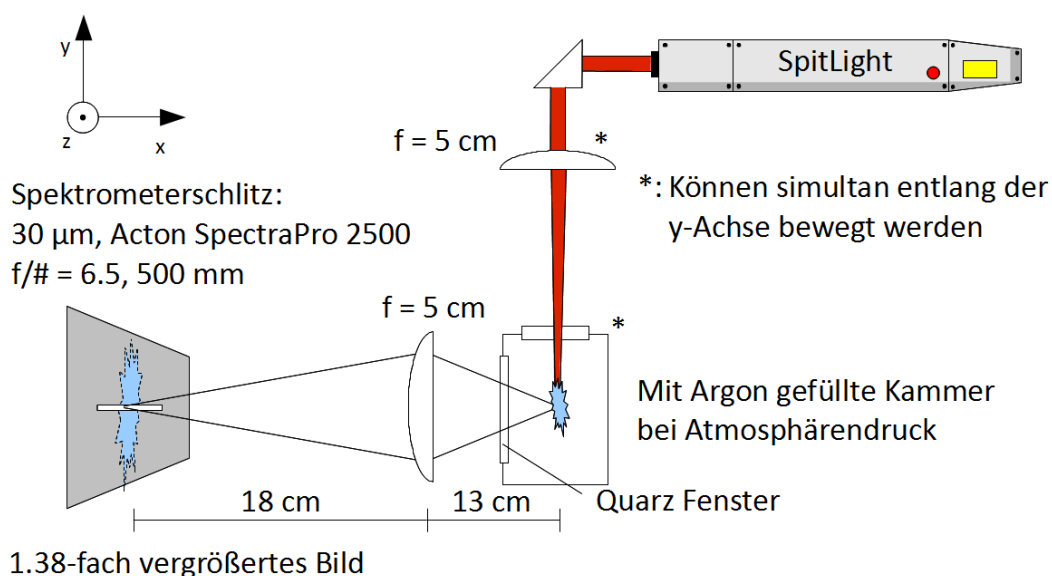


Abbildung 4-14: Verwendeter Aufbau zur Durchführung räumlich aufgelöster Plasmadiagnostik an Argon.

Das verwendete System ist in Abbildung 4-14 schematisch dargestellt. Zur Erzeugung des Plasmas wurde ein SpitLight 600 Laser der Firma Innolas verwendet. Im Fokus betrug die Bestrahlungsstärke $40 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei einer Wiederholrate von 10 Hz. Das Plasma wurde in einer separaten Kammer erzeugt, welche kontinuierlich mit Argon gespült wurde. Die Beobachtung der Plasmaemission erfolgte durch ein Quarzfenster. Über die Position der Quartz-Sammellinse ($f = 5 \text{ cm}$) zwischen Plasma und Spektrometerspalt wurde ein um den Faktor 1.38 vergrößertes Bild des Plasmas auf den Eingangsspalt des Spektrometers ($30 \mu\text{m}$) projiziert. Um Selbstabsorption zu reduzieren wurde der Spektralbereich so ausgewählt, dass 12 Emissionslinien ionischer Spezies Ar(II) beobachtet wurden (450 - 470 nm und 471 - 490 nm, Tabelle 6-3). Die Kalibrierung des gesamten Messaufbaus zeigte, dass das Ansprechverhalten im untersuchten Spektralbereich nahezu konstant war. Eine Anpassung der Messwerte an den Verlauf der Kalibrierung war daher nicht erforderlich.

Zum Wechseln des beobachteten Bereichs im Plasma wurden mit einem motorisierten Probenstisch sowohl die Fokussierlinse des Lasers, als auch die Probenkammer in 0.5 mm Schritten verschoben, während die Position der Sammellinse konstant gehalten wurde. Eine schematische Darstellung der Positionen der beobachteten Plasmaschichten ist in Abbildung 4-15 gegeben.

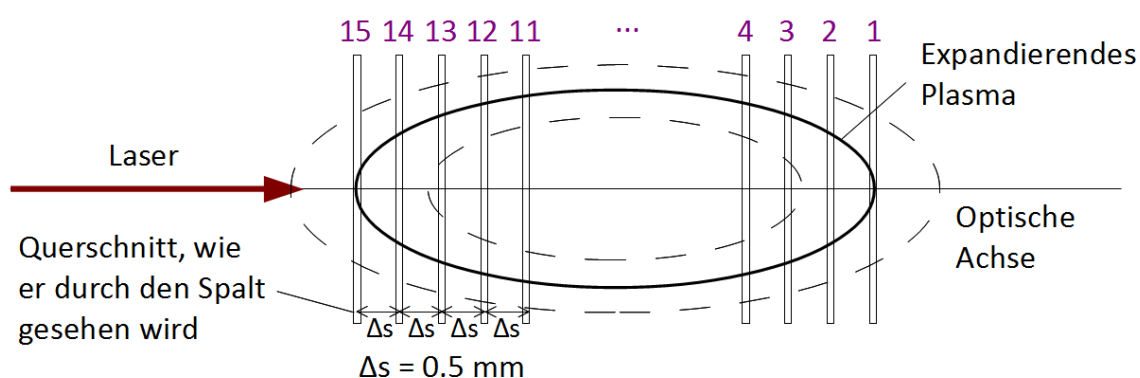


Abbildung 4-15: Schematische Darstellung der Positionen der aufgenommenen Plasmaquerschnitte.

Um die experimentell gewonnenen Spektren mit den Spektren aus der Simulation vergleichen zu können, ist es notwendig, den Anteil des Spektrometerschlitzes an der Linienverbreiterung, die sogenannte Schlitzfunktion, zu kennen. Zu diesem Zweck wurde die Schlitzfunktion mit Hilfe eines HeNe-Lasers bei 632.6 nm bestimmt. Hierbei wird angenommen, dass die Linienbreite ausschließlich durch den Spektrometerschlitz

zustande kommt. Durch Faltung der Schlitzfunktion mit den simulierten Spektren werden Spektren erhalten, die die Schlitzfunktion beinhalten.

Datenaufbereitung und Inversion

Die gemessenen Intensitätsprofile wurden mit einer eigenen in MATLAB entwickelten Software ausgewertet. Zuerst wurde der Dunkelstrom der Kamera von den Spektren abgezogen. Anschließend wurden entlang der räumlichen Achse jeweils sechs benachbarte Pixel gemittelt, um das Rauschen zu minimieren. Entsprechend dem verbreiteten Vorgehen^{105, 110} wurden die Bilder symmetrisiert, um Restasymmetrien aufgrund zufälliger Fluktuationen in den experimentellen Parametern zu entfernen. Hierfür wurde zuerst das Pixel bestimmt, in welchem das Zentrum des Plasmas abgebildet war. An dieser Stelle wurde das Plasmabild in zwei Hälften geteilt und die beiden Hälften überlagert und gemittelt, um ein symmetrisches Plasmabild zu erzeugen. Anhand der so erhaltenen symmetrisierten Bilder wurde die Abelinversion für jedes spektrale Pixel einzeln mit Hilfe des Hankel-Fourier-Algorithmus nach Glättung mit kubischen Spline-Funktionen (Abschnitt 3.1.1) mit dem Glättungsparameter 0.01 durchgeführt.

Ein Vergleich der symmetrisierten Intensitätsverteilung und der dazugehörigen invertierten Profile ist exemplarisch anhand einer mittleren Plasmaschicht (Abbildung 4-24, Schicht Nummer 8) für eine Verzögerungszeit von 700 ns in Abbildung 4-17 und Abbildung 4-18 dargestellt. Das Emissivitätsprofil zeigt genauso wie das Intensitätsprofil ein Maximum im Plasmazentrum (radiale Position 0 in den Abbildungen) für alle beobachteten Linien (vergleiche hierzu auch Abbildung 4-19). Jedoch ist der Verlauf der Emissivitäten flacher als jener der Intensitäten, da die beobachtete Intensität im Zentrum das Integral über alle Emissivitäten ist.

Die Emissivitätsprofile unterscheiden sich von denen, welche für Plasmen auf Oberflächen berichtet wurden^{43, 109}. Dort wurden häufig Profile mit einem Minimum im Zentrum beobachtet. Dies kann auf zwei Arten erklärt werden. Eine mögliche Fehlerquelle ist die in Abschnitt 2.7.1 angesprochene Singularität der Abelinversion im Plasmazentrum, welche einen Rekonstruktionsfehler verursachen kann. Eine andere mögliche Erklärung ist, dass bei der Plasmabildung auf Oberflächen viel Material verdampft wird, welches von der Oberfläche weg entsprechend dem Mechanismus einer starken Explosion⁹⁵ gerichtet expandiert. Nach dem Laserpuls besteht ein Unterdruck im

Zentrum, da kein weiteres Material verdampft, das Plasma jedoch weiter expandiert. Dieser Unterdruck wird im Anschluss durch Repulsion an der Atmosphäre ausgeglichen. Das Argonplasma hingegen kann ungehindert in alle Richtungen expandieren, wodurch es sich auch selbst durchdringt. Eine Überprüfung, welche Begründung zutrifft, kann experimentell nur mit einer weiteren, unabhängigen Methode wie der Radontransformation bzw. theoretisch mit einem dreidimensionalen Plasmamodell, mit Berücksichtigung von Ablation, anschließender Expansion und der Simulation einer Oberfläche, erfolgen.

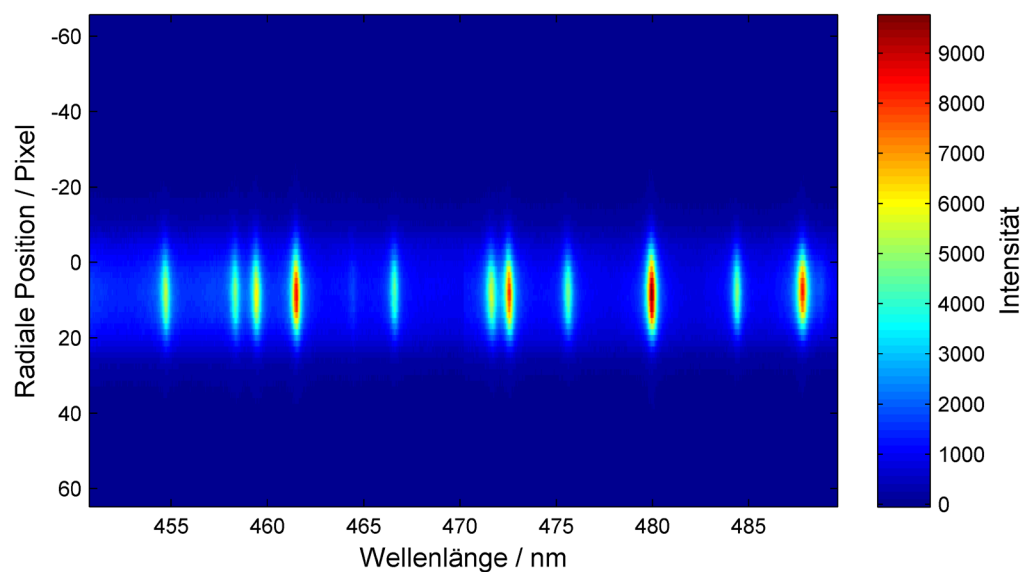


Abbildung 4-16: Unsymmetrisierte Rohdaten der Intensität eines Plasmas von Argon 700 ns nach Plasmabildung in einem zentralen Querschnitt.

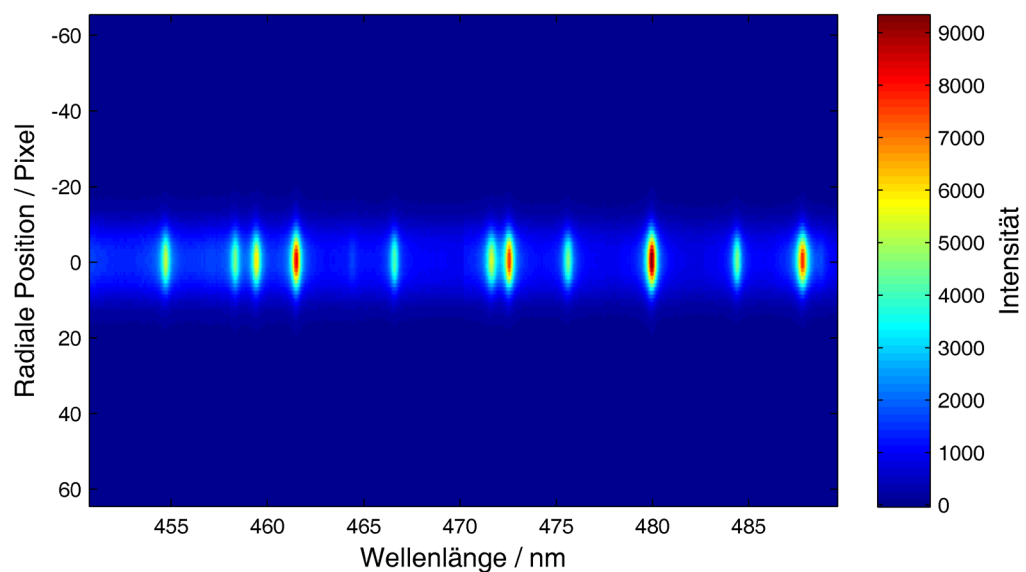


Abbildung 4-17: Symmetrisierte Intensitäten aus Abbildung 4-16.

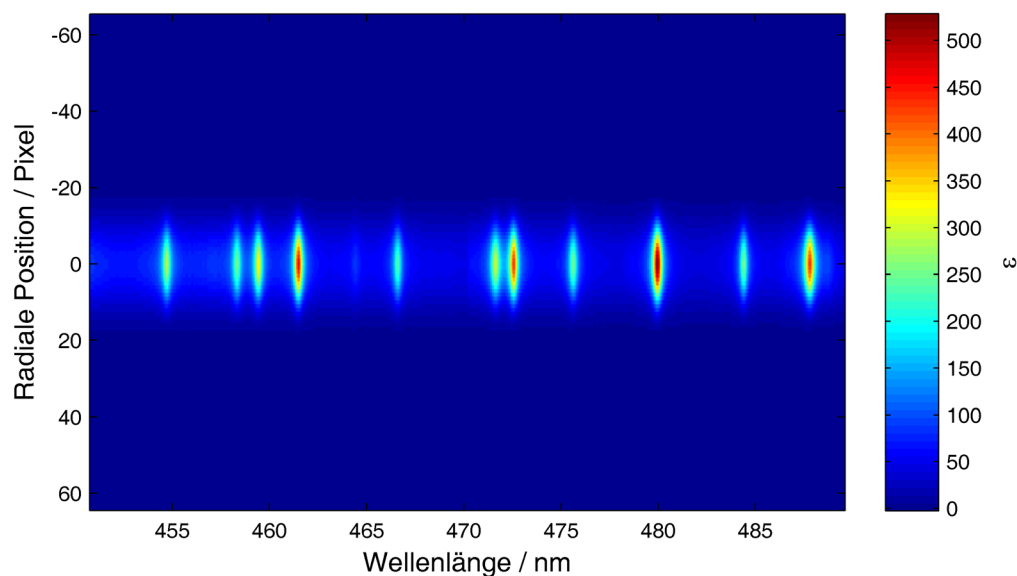


Abbildung 4-18: Abel invertiertes, räumlich aufgelöstes Emissivitätsspektrum der Daten aus Abbildung 4-17.

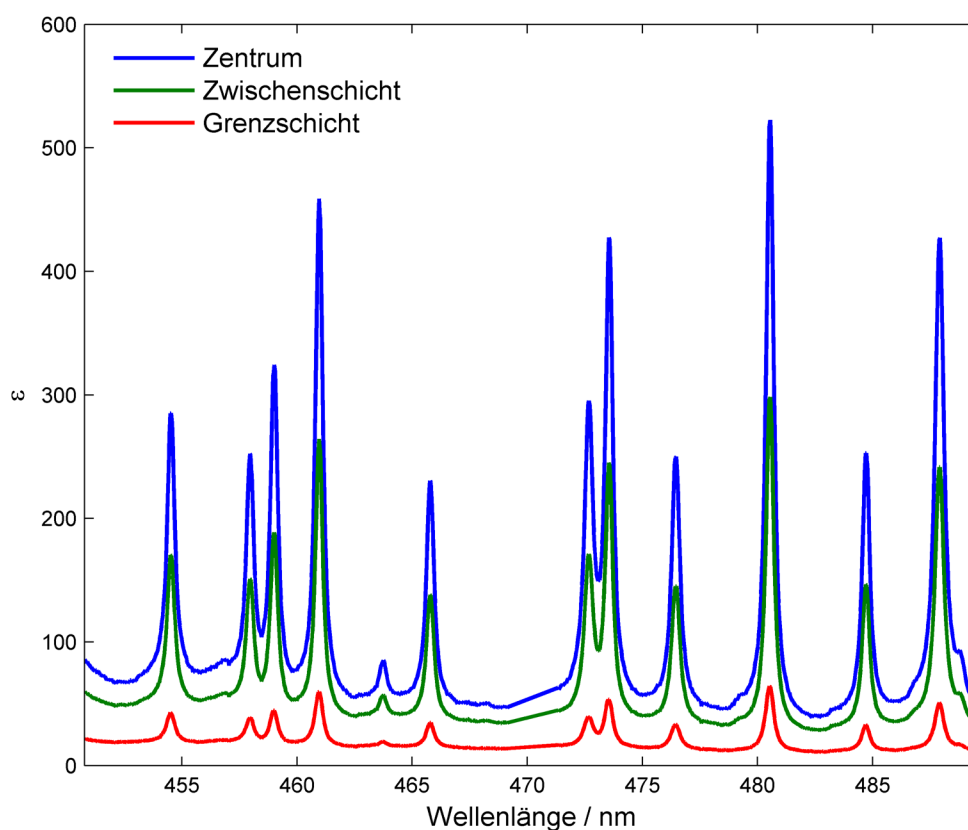


Abbildung 4-19: Ausgewählte Emissivitätsspektren am Plasmarand (rot), im Plasmazentrum (blau) und dazwischen (grün). Alle Linien können Ar(II) zugeordnet werden (Tabelle 6-3). Die ungefähre Lage der angegebenen Positionen ist in Abbildung 4-15 dargestellt.

Plasmadiagnostik

Nach der Abelinversion wurden anhand der erhaltenen Emissivitätsspektren die Plasmaeigenschaften Temperatur, Elektronendichte und Teilchenzahldichte der ionischen und, über die Saha-Gleichung, der atomaren Spezies bestimmt. Hierfür wurde sowohl der traditionelle Ansatz über Boltzmann Plots, die Stark-Verbreiterung und die Saha-Gleichung (alle im Theorieteil, Abschnitt 2), als auch ein neuer Ansatz über Plasmamodellierung mit Monte Carlo Optimierung der Ausgangswerte herangezogen. Die in diesem Kapitel betrachtete Grenzschrift ist der Bereich, in welchem noch auswertbare Spektren erhalten wurden. Sie ist nicht der tatsächliche Plasmarand. Deshalb schließen die erhaltenen Temperaturprofile nicht bei Raumtemperatur an den Rändern ab.

Für die traditionelle Plasmadiagnostik wurden in jedem Spektrum die integrale Emissivität und die Halbwertsbreite aller Linien über die Anpassung mit einem Lorentzprofil ermittelt. Linien, deren Maxima näher beieinander lagen als die Summe ihrer Halbwertsbreiten multipliziert mit 1.7 wurden als überlappend betrachtet und mit der Einhüllenden von zwei Lorentz-Funktionen angepasst, um die individuellen Breiten und Intensitäten zu ermitteln. Die Intensität und Halbwertsbreite jeder Linie können so aus den Parametern der Fitfunktion analytisch ermittelt werden. So werden Fehler aufgrund der sonst notwendigen Beschneidung der Linie bei einer numerischen Integration vermieden. Mit Hilfe der integralen Emissivitäten konnte nun anhand von Boltzmann Plots wie in Abschnitt 2.4.1 beschrieben die Temperatur ermittelt werden. Hierbei wurden unter Verwendung der Fischerstatistik Ausreißer aus den Regressionsgeraden identifiziert, indem überprüft wurde, ob sich der Standardfehler des Schätzwertes durch Entfernen des Prüfwertes signifikant ändert. Als Vertrauensintervall für die Feststellung der Signifikanz wurden 95 % gewählt.

Beispiele für solche Boltzmann Plots sind in Abbildung 4-20 dargestellt. Es handelt sich um die Boltzmann Plots, welche für die in Abbildung 4-19 gezeigten Emissionsspektren erstellt wurden. Sie zeigen, dass die Streuung zum Plasmarand hin leicht zunimmt.

Die Boltzmann Plots weisen eine gute Linearität auf. Einzelne Plots besitzen eine geringere Linearität, welche sich unmittelbar in einer hohen Unsicherheit der Temperatur bemerkbar macht. Eine Erweiterung des beobachteten Spektralbereichs (bei

gleichzeitiger Kalibrierung des Spektrometers) auf den Bereich von 360-520 nm um den Energiebereich der beobachteten Linien von ~ 2 eV auf ~ 3.5 eV zu vergrößern, zeigte keine Verbesserung.

Die Ermittlung der Elektronendichte erfolgte unter Verwendung aller Temperaturwerte anhand der Stark-Verbreiterung der Ar(II) 480.6 nm Linie entsprechend Abschnitt 2.4.3, Gl. 34. Hierfür wurden die Verbreiterungsparameter aus¹⁴³ verwendet. Diese Parameter wurden für die anderen Linien durch Parameter aus^{71, 72} ergänzt, um eine Unsicherheitsbetrachtung zu erlauben. Unter der Annahme, dass nur einfach ionisierte Spezies vorliegen und die Probe ausschließlich aus Argon bestand, kann die Dichte von Ar(II) mit der Elektronendichte gleichgesetzt werden und die Dichte von Ar(I) anhand der Saha-Gleichung (Abschnitt 2.1.5) bestimmt werden.

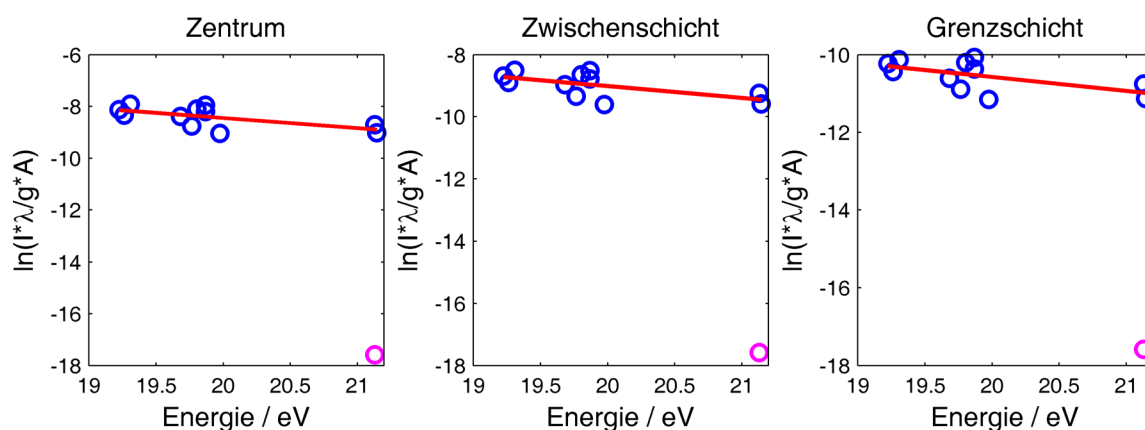


Abbildung 4-20: Boltzmann Plots an unterschiedlichen Stellen im Plasma. Magentafarbene Kreise wurden als Ausreißer identifiziert und bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden (rote Linie) nicht berücksichtigt.

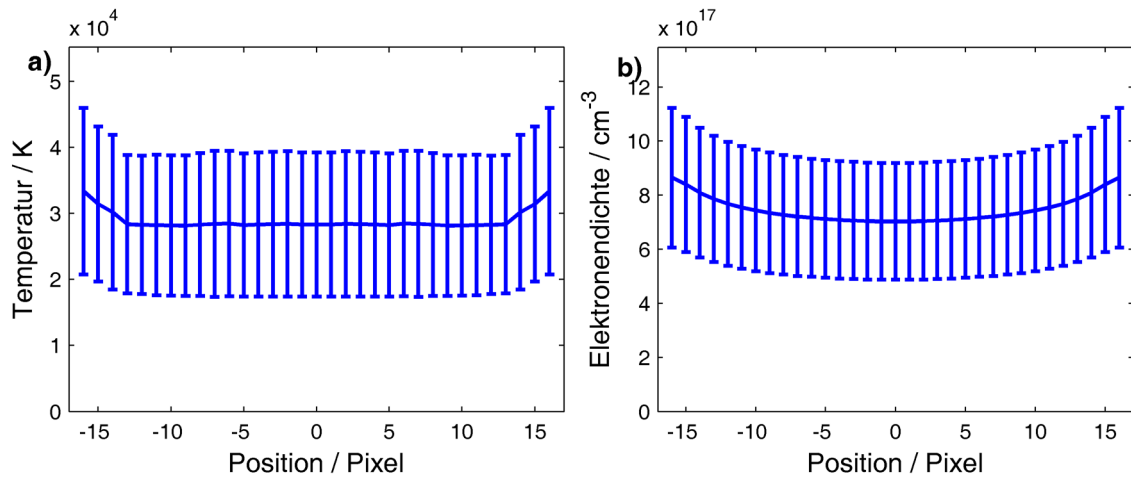


Abbildung 4-21: a) Temperaturwerte für einen mittleren Plasmaquerschnitt 700 ns nach Entstehung des Plasmas in Argon. b) Werte für die Elektronendichte zum selben Zeitpunkt. Ein Pixel entspricht $56.6 \mu\text{m}$.

In Abbildung 4-21 a) sind die Temperaturwerte wiedergegeben, welche für das bisher vorgestellte Plasmaprofil ermittelt wurden. Der Mittelwert und die Standardabweichungen der Elektronendichten für das bisher gezeigte Beispiel sind in Abbildung 4-21 b) zu sehen. Dargestellt ist ein mittlerer Plasmaquerschnitt, welcher zentral auf der Längsachse des Plasmas, über die gesamte Breite aufgenommen wurde (vgl. Abbildung 4-15). Punkte, welche sich im beobachteten Profil außerhalb des leuchtenden Plasmas befanden und daher wegen ihres niedrigen Signal Rausch Verhältnisses nicht ausgewertet werden konnten, wurden entfernt. Es kann beobachtet werden, dass das Temperaturprofil innerhalb der Unsicherheit annähernd konstant ist, was darauf schließen lässt, dass die lokalen Temperaturen im Plasma bereits überwiegend ausgeglichen sind.

Bei einer Zeit von 700 ns beträgt die Elektronendichte im Plasmazentrum $\sim 7 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Die erhaltene Dichte stimmt gut mit den Literaturwerten überein, welche mit Hilfe der Thomson Streuung gewonnen wurden⁶². Die Dichte steigt zum Plasmarand hin leicht an. Dieser Verlauf liegt aber innerhalb der Fehlerbalken und kann deshalb nicht als signifikant betrachtet werden. Die Elektronendichte ist an allen Stellen hoch genug, um das McWhirter Kriterium für den Erhalt des lokalen thermodynamischen Gleichgewichts zu erfüllen (Abschnitt 2.1.3). Da das Plasma ausschließlich Argon beinhaltete, kann die Argon Ionendichte mit der Elektronendichte gleichgesetzt werden. Über die Saha-Gleichung kann damit die Dichte an Ar(I) bestimmt werden. Sie liegt eine

Größenordnung (je nach Zeit und Position im Plasma zwischen 10^{16} und 10^{17} cm^{-3}) unter der Dichte von Ar(II), weshalb die schwachen Ar(I)-Linien in allen Spektren nicht neben den dominanten Ar(II)-Linien detektiert werden können (Abbildung 4-19).

Als zweite Technik wurden die Emissivitätsspektren mit Hilfe einer Monte-Carlo-Simulation¹⁴⁴ anhand des bereits in Abschnitt 4.1 verwendeten Plasmamodells, verglichen. Hierbei wird ein Spektrum als Funktion der Parameter Temperatur, Elektronendichte und Speziesdichte betrachtet. Durch iterative Anpassung dieser Parameter wird das resultierende theoretische Spektrum so lange verändert, bis es mit dem experimentellen Spektrum übereinstimmt. Als Maß für die Ähnlichkeit der beiden Spektren wurde deren euklidischer Abstand verwendet, da dieser, im Gegensatz zum Korrelationskoeffizienten, auch den Unterschied unterschiedlich intensiver Spektren wiedergibt, wenn diese ansonsten identisch sind. Da zeitlich aufgelöste lokale Emissivitäten als Zielspektren vorlagen, mussten die Plasmaexpansion und der Strahlungstransfer im Modell nicht berücksichtigt werden. Das trug zur Reduktion möglicher Fehlerquellen aufgrund falscher Ausgangsparameter für die dynamischen Berechnungen bei (siehe Abschnitt 2.3). Die simulierten Linien und Parameter (Übergangswahrscheinlichkeiten, Energieniveaus, Entartungen und Starkparameter) waren dieselben wie sie für den traditionellen Ansatz verwendet wurden. Um die Spektren vergleichen zu können, wurden die simulierten Spektren mit der Schlitzfunktion des Spektrometers gefaltet.

Ein Beispiel für den Vergleich von experimentellem und simuliertem Spektrum ist in Abbildung 4-22 dargestellt. Abbildung 4-22 a zeigt ein Beispiel für ein simuliertes Spektrum zusammen mit dem experimentellen Spektrum, an welches das simulierte Spektrum angepasst wurde. Abbildung 4-22 b zeigt die Veränderung des euklidischen Abstands mit der Anzahl an Iterationen der Monte Carlo Anpassung. Bereits nach 20 Iterationen ist das Minimum erreicht.

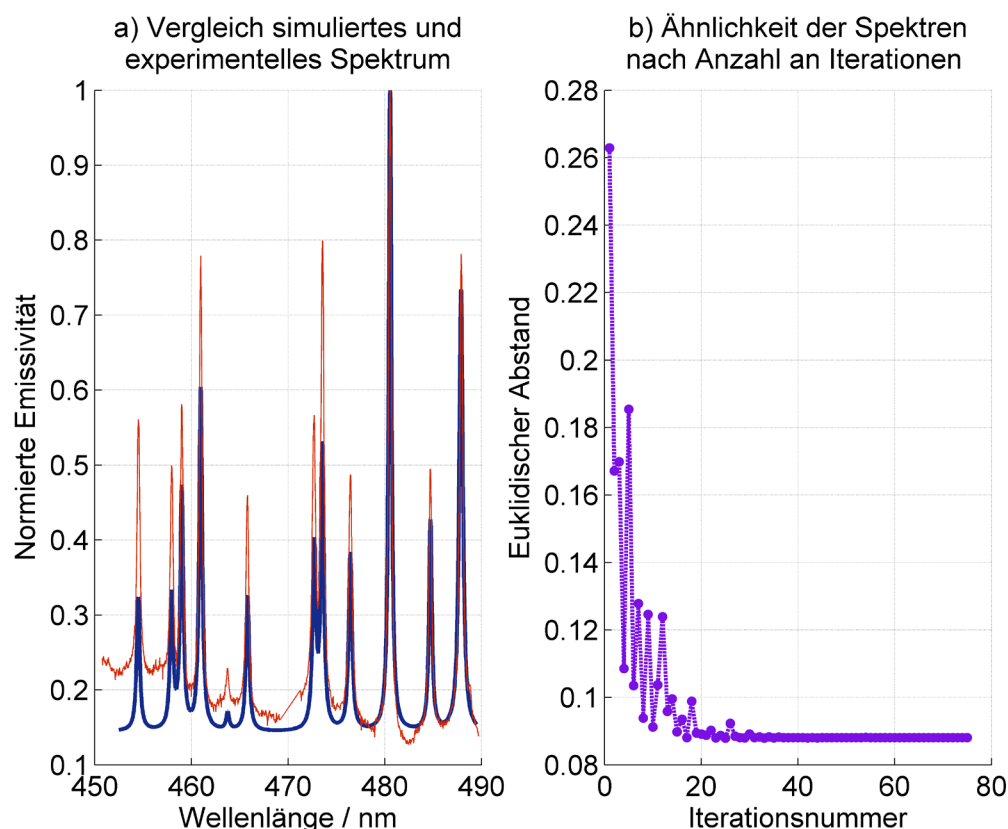


Abbildung 4-22: a) Vergleich von simuliertem (blau) und gemessenem (rot) Spektrum nach Abschluss der Monte Carlo Anpassung mit 75 Iterationen. b) Euklidischer Abstand von gemessenem und simuliertem Spektrum in Abhängigkeit von der Anzahl der Iterationen.

Die über das Plasmamodell erhaltenen Temperatur- und Elektronendichteprofile, welche in den Abbildungen 4-23 und 4-24 gezeigt sind, stimmen innerhalb der Unsicherheit mit den Profilen, welche mit Hilfe der traditionellen Methoden wie Boltzmann Plot und Starkverbreiterung gewonnenen wurden, überein. Sie zeigen dabei aber deutlich geringere Unsicherheiten. Die Unsicherheiten sind als der Bereich angegeben, in welchem die Temperatur und die Elektronendichte variieren können, ohne dass sich der euklidische Abstand wieder verschlechtert. Sie sind so klein, dass sie in den Abbildungen 4-23 und 4-24 nicht darstellbar sind. Da im Verlauf der Spektrenanpassung der Suchbereich für die Plasmamaparameter immer kleiner wird, ist die Unsicherheit eine Funktion der Anzahl an Iterationen und damit der Rechenzeit. Sie ist nicht als Maß für die Richtigkeit zu verstehen. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 4-23 und 4-24 wiedergegeben. Abbildung 4-23 zeigt den zeitlichen Verlauf der Plasmatemperatur, Elektronendichte und Speziesdichte von Ar(I). Die Speziesdichte von Ar(II) ist der Elektronendichte gleichgesetzt. Zu frühen Zeiten, 500-900 ns nach Plasmaerzeugung, ist

eine deutliche Diskrepanz zwischen der Boltzmann Plot Methode zur Temperaturbestimmung (violette Linie, 30000 K im Zentrum) und dem Modellierungsansatz (blaue Linie, 21000 K im Zentrum) zu beobachten. Jedoch ist auch die Unsicherheit der Boltzmann Plot Methode in diesem Zeitraum sehr groß, sodass die Werte des Modellierungsansatzes innerhalb dieser Unsicherheit liegen. Mit beiden Methoden ist ein kontinuierlicher Temperaturabfall mit der Zeit zu beobachten. Nach $1.5\ \mu\text{s}$ ist die Boltzmann-Plot-Temperatur auf das Niveau des Modellierungsansatzes herabgesunken. Dabei verringert sich auch die Unsicherheit und die Profile stimmen innerhalb dieser Unsicherheit überein. Damit liefern die beiden Techniken für späte Beobachtungszeiten die gleichen Ergebnisse.

Bei der Temperaturbestimmung mittels Monte-Carlo-Simulation werden nicht nur die integralen Linienintensitäten angepasst, sondern das gesamte Spektrum inklusive des Kontinuums hintergrunds, zusammengesetzt aus Bremsstrahlung und Rekombinationsstrahlung⁴⁷, dient als Berechnungsgrundlage. Dies ist ein großer Vorteil dieser Methode gegenüber der Boltzmann Plot Methode. Besonders zu frühen Zeiten in der Entwicklung des Plasmas ist in den Spektren noch viel Kontinuumsmission enthalten. Die Berechnung mittels Monte-Carlo-Simulation wertet demnach eine größere Informationsmenge aus, als es die traditionellen Methoden tun. Die physikalischen Grundannahmen sind aber dieselben. Vor diesem Hintergrund und unter Betrachtung der diskutierten Beobachtungen kann angenommen werden, dass die Ergebnisse der Monte-Carlo-Simulation eher den realen Verläufen entsprechen. Die Strukturen in den Temperaturprofilen können auf Ausreißer im Boltzmann Plot zurückgeführt werden, deren Signifikanz nicht ausreichend hoch war, um entfernt zu werden.

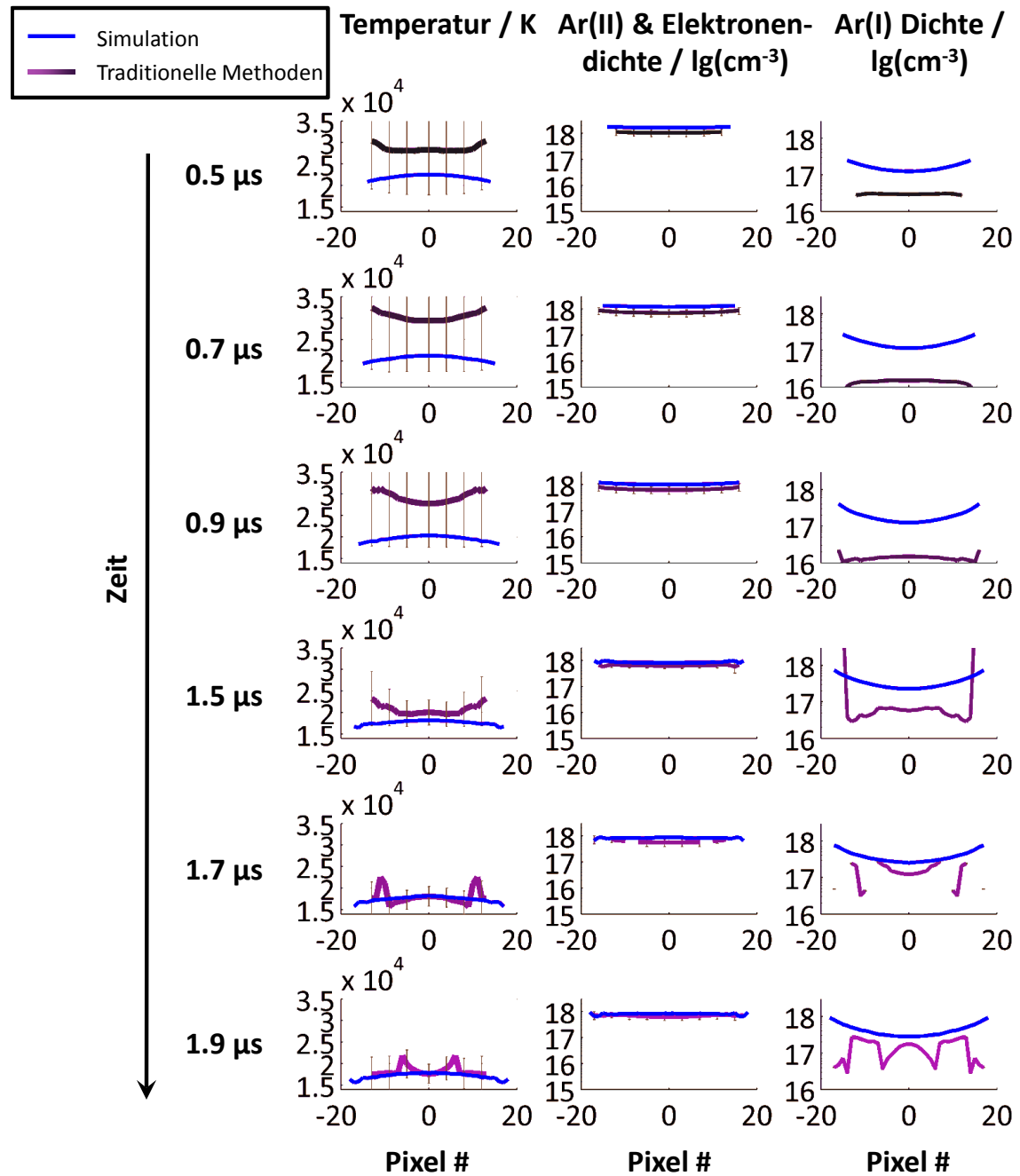


Abbildung 4-23: Vergleich der Plasmaparameter, die für unterschiedliche Verzögerungszeiten anhand der traditionellen Methoden und von Monte-Carlo-Simulationen ermittelt wurden.

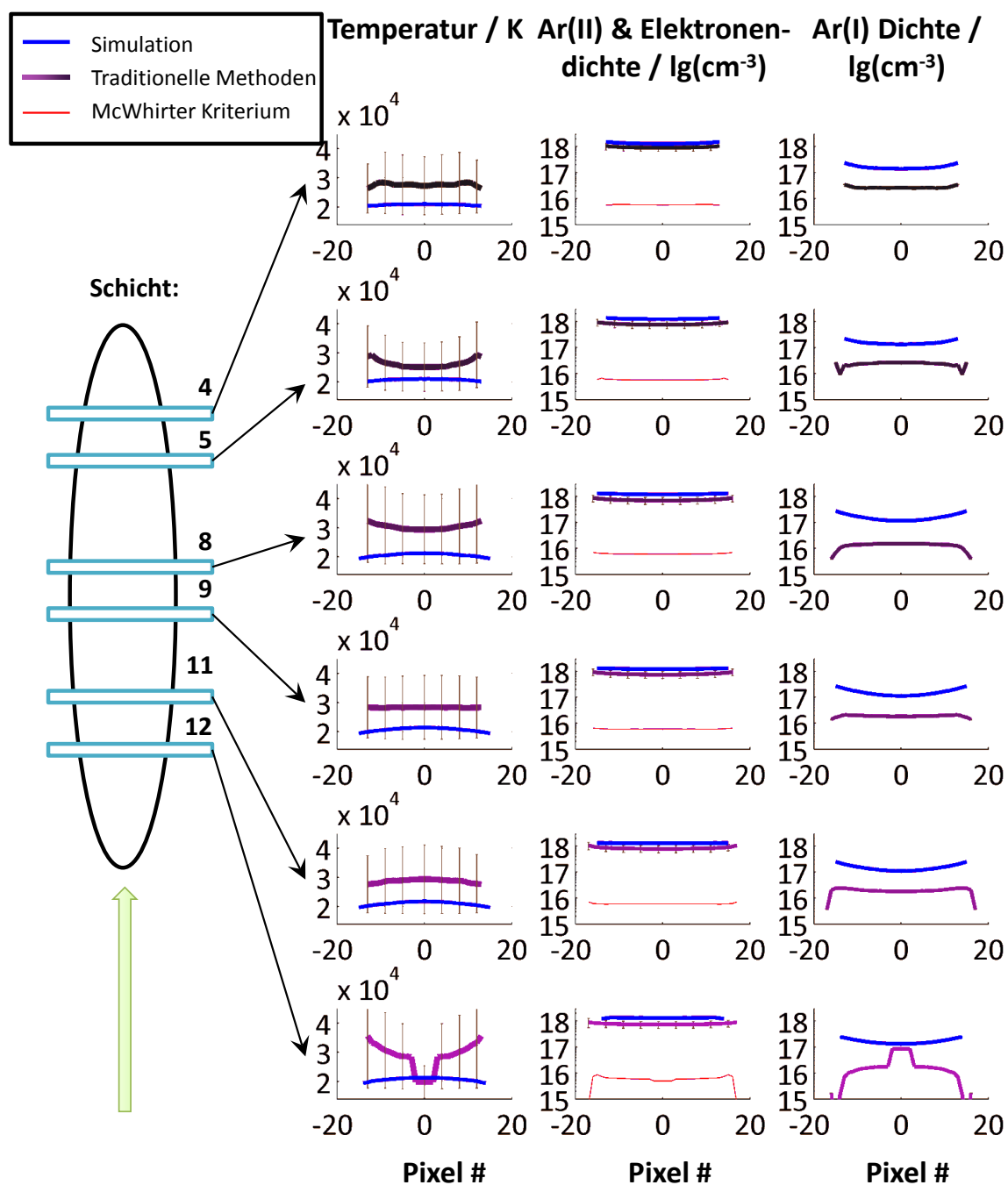


Abbildung 4-24: Temperatur- und Dichteverläufe an unterschiedlichen Stellen im Plasma 700 ns nach Plasmaentstehung. Bei der dargestellten zentralen Schicht Nummer 8 handelt es sich um die Plasmaschicht, welche in den Einzelbetrachtungen als Beispiel verwendet wurde.

Einen ähnlichen Effekt wie bei der Temperaturbestimmung kann man auch für die Verläufe der Elektronendichte beobachten. Auch hier nähern sich die Verläufe, welche mit beiden Methoden ermittelt wurden, erst nach $\sim 1.5 \mu\text{s}$ an. Dabei fällt die Elektronendichte im Plasmazentrum von $1.6 \cdot 10^{-18}$ nach 500 ns auf $8.4 \cdot 10^{-17}$ nach $1.9 \mu\text{s}$ (ermittelt anhand der Monte-Carlo-Simulationen) ab. Die Speziesdichteverteilung für Ar(II) ist mit der Elektronendichteverteilung identisch. Der Unterschied der Speziesdichte

von Ar(I) zwischen beiden Methoden beläuft sich auf eine ganze Größenordnung. Das ist die Folge der Fehlerfortpflanzung, da sowohl die Temperatur als auch die Elektronendichte fehlerbehaftet sind. Dies ist eines der bekannten Probleme von CF-LIBS, welche in Abschnitt 3.1 behandelt wurde. Aufgrund der annähernd konstanten Elektronendichte im beobachteten Bereich ist die Struktur der Temperatur für die berechnete Struktur der Ar(I)-Dichte ausschlaggebend. Mit der Monte-Carlo-Simulation fallen die Unsicherheiten deutlich geringer aus. Die Verläufe zeigen eine geringere Dichte im Zentrum. Dieser Verlauf ist sinnvoll, da in diesem Bereich eine höhere Temperatur vorliegt, was zu einer stärkeren Ionisierung und damit zu einer Verringerung der Dichte neutraler Spezies führt.

Abbildung 4-24 zeigt Temperatur und Dichteverläufe in unterschiedlichen Schichten entlang der länglichen Plasmaachse 700 ns nach Plasmaerzeugug. Betrachtet man die Verläufe, welche anhand der traditionellen Methoden ermittelt wurden, so kann beobachtet werden, dass ihre Struktur entlang der langen Plasmaachse variiert. Jedoch liegen die Variationen größtenteils innerhalb der Unsicherheit, weshalb sie als nicht signifikant betrachtet werden können. Dagegen zeigen die Verläufe, welche mittels der Monte-Carlo-Simulation aus den experimentellen Daten ermittelt wurden, keine Veränderung der Struktur. Im gesamten untersuchten Bereich liegen diese Verläufe innerhalb der Fehlerbalken der traditionellen Methoden. Dies belegt, dass der mit Monte-Carlo-Simulation gefundene Verlauf auch mit den traditionellen Methoden nicht ausgeschlossen werden kann. Da ihr genereller Verlauf den Beobachtungen der Emissivitätsprofile entspricht, können sie als näher am wirklichen Verlauf angesehen werden.

Die Ermittlung von Plasmaparametern anhand der Monte-Carlo-Simulation Abel invertierter Spektren zeigt große Vorteile gegenüber den traditionellen Methoden. Die Unsicherheiten der Parameterbestimmung sind deutlich geringer. Zu späten Zeiten in der Plasmaentwicklung stimmen die Ergebnisse überein, was für ihre Richtigkeit spricht. Zu frühen Zeiten sind die Ergebnisse der traditionellen Methoden stark fehlerbehaftet, was sich in einer hohen Unsicherheit niederschlägt. Dieser Unsicherheit unterliegt die Simulation nicht, da Effekte wie die Kontinuumsemission, welche bei den traditionellen Methoden ein Problem darstellt, nicht störend wirken. Einer der größten Nachteile der

Bestimmung von Plasmaparametern auf Basis von Plasmamodellen, nämlich die Ausgangsbedingungen für die Plasmaentwicklung, wird durch die Abelinversion eliminiert. Somit ist diese Kombination von Methoden ein vielversprechender Ansatz, quantitative Analytik mit LIBS ohne Kalibrierung voranzutreiben.

4.2.2 Abelinversion von kollinearen Doppelpulsp拉斯men

Kollineare Doppelpulsp拉斯men gehören zu den Plasmen, welche aufgrund ihrer experimentellen Geometrie als axial symmetrisch angesehen werden. Deshalb beschränkt sich die Literatur der räumlich aufgelösten Plasmadiagnostik von Doppelpulsp拉斯men auch auf diese Geometrie, da hier die Abelinversion angewandt werden kann⁹⁴.

Durchführung

Zur Erzeugung von Doppelpulsen mit frei wählbaren Parametern wie der individuellen Pulsenergie und der Pulsseparation wurden zwei Laser (SpitLight 600, Innolas und Surelite, Continuum) verwendet. Die Überlagerung der Laserstrahlen erfolgte wie in Abbildung 4-25 dargestellt unter Ausnutzung der Polarisierung der Laser mit Hilfe eines polarisierenden Strahlteilers. Aufgrund der empfindlichen Verklebung der beiden hier verwendeten Prismen mussten beide Laserstrahlen mit einem Galilei-Fernrohr aufgeweitet werden. Für den SpitLight 600 Laser wurde eine Pulsenergie von 13 mJ gewählt. Die Energie des Surelite Lasers wurde auf dieselbe Energie eingestellt, indem mit Hilfe einer Verzögerungsplatte ($\lambda/2$ -Platte) die Polarisierung des Lasers so verändert wurde, dass genau die benötigte Energie im Strahlteilerwürfel reflektiert und der Rest transmittiert wird. Für die zeitliche Synchronisation der Laser mit 2 Hz wurden zwei Pulsgeneratoren (DG645 und DG535, Stanford Research Systems) als zentrale Taktgeber für beide Laser und die Auslesesequenz der Kamera verwendet. Die beiden Laserpulse hatten einen zeitlichen Abstand (IPD, engl.: inter pulse delay) von 5 μs .

Bei der Probe handelte es sich um einen Stahlzylinder, der während der Messung sowohl rotiert als auch in der x-y-Ebene bewegt wurde, um einen geringen Probenabtrag und damit eine hohe Reproduzierbarkeit zu erreichen. Die Fokussierung der Laser erfolgte durch eine plankonvexe Linse mit 7.5 cm Brennweite. Beide Laser erreichen somit jeweils eine Bestrahlungsstärke von $1.4 \text{ GW}\cdot\text{cm}^{-2}$. Ein um den Faktor 1.14 vergrößertes

Abbild des Plasmas wurde mittels zweier plankonvexer Linsen (17.5 cm und 20 cm) auf den Spektrometerschlitz mit 30 μm Spaltbreite projiziert. Spektren wurden im Bereich von 198 - 204 nm mit einem spektralen Auflösungsvermögen von 2000 aufgenommen (Tabelle 6-4).

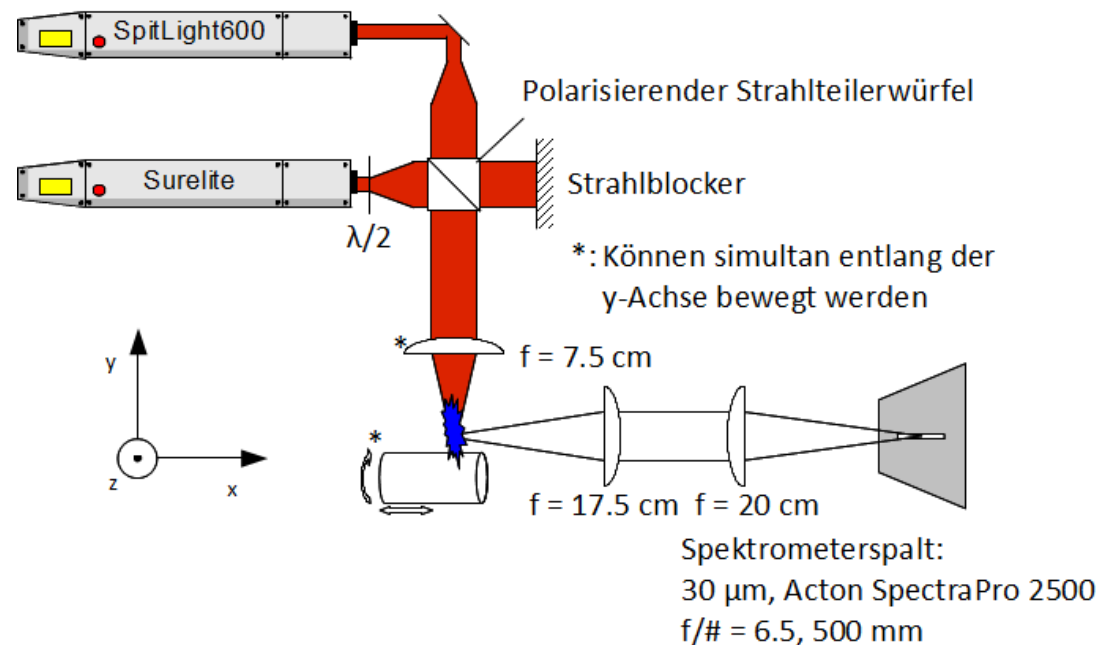


Abbildung 4-25: Aufbau für die Abelinversion und Plasmadiagnostik an kollinearen Doppelpulsen.

Die Verarbeitung der Daten erfolgte analog zu Abschnitt 4.2.1, jedoch wurden keine Pixel entlang der räumlichen Achse gemittelt, um die Grenzen zwischen den Plasmaschichten nicht zu verwischen.

Visualisierung der Plasmaausbreitung

Bei der Geometrie der kollinearen Doppelpulse expandiert das zweite Plasma in einen Bereich mit reduziertem Druck, erzeugt durch das erste Plasma. Darin breitet es sich innerhalb weniger Nanosekunden auf seine volle Größe aus⁵¹. Die Ausbreitung ist in Abbildung 4-26 dargestellt. Schon nach 80 ns erreicht die Plasmafront die Grenze der Kavität. Das entspricht einer Ausbreitungsgeschwindigkeit von $18500 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Ein starker Anstieg der Emission an dieser Stelle ist ein Indikator für eine Verdichtung des Plasmas mit damit einhergehendem Temperaturanstieg. Die Verdichtung an angeregter Materie in diesem Bereich erzeugt die verstärkte Emission im Bereich der Stoßwelle. Dafür spricht ebenfalls, dass sich der Bereich der stärksten Emission anschließend in

umgekehrter Richtung, zur Probe hin, bewegt. Ein solches Verhalten von Stoßwellen wurde in der Literatur vielfach beschrieben¹⁴⁵ und auch für Plasmen beobachtet¹⁴⁶.

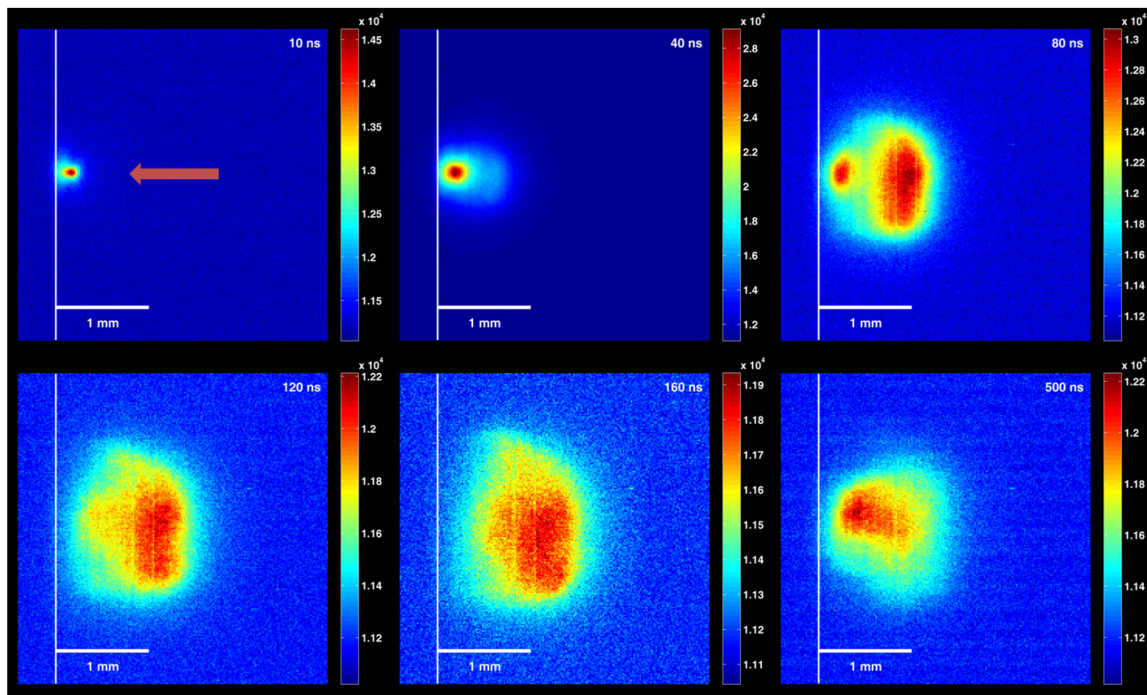


Abbildung 4-26: Ausbreitung eines kollinearen Doppelpulsplasmas (der rote Pfeil markiert die Eintrittsrichtung des Lasers). Die Abbildungen wurden mit einer Integrationszeit von 10 ns mit Weißlicht (0. Ordnung des Spektrometers) aufgenommen. Die angegebenen Zeiten geben die Verzögerung relativ zum zweiten Laserpuls an. Um Überbelichtung zu frühen und Unterbelichtung zu späten Zeiten zu vermeiden, wurde die Intensität in jedem Bild unabhängig skaliert.

Sowohl die Beobachtungen von Noll et al.¹⁴⁶, als auch die in Abbildung 4-26 gezeigten Plasmabilder zeigen eine Asymmetrie des Plasmas, welche bei der Abelinversion zum Problem werden kann (vgl. Abschnitt 2.7.1). Dennoch existiert Literatur zur Abelinversion und darauffolgenden Plasmadiagnostik an kollinearen Doppelpulsplasmen⁹⁴.

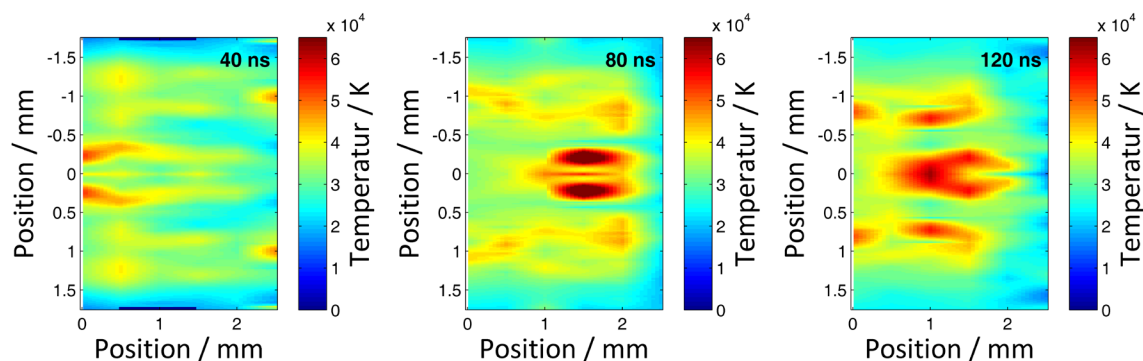


Abbildung 4-27: Temperaturverläufe im kollinearen Doppelpulsplasma innerhalb der ersten 120 ns nach Erzeugung des zweiten Plasmas.

Spektral aufgelöste Plasmaprofile wurden an sechs verschiedenen Stellen entlang der Laserachse aufgenommen. Die Daten wurden vor der Inversion symmetrisiert. Es wurden im Bereich von 198 - 209 nm neun Fe(I)-Linien mit Boltzmann Plots ausgewertet. Auf diese Weise konnten zweidimensionale Temperaturprofile zum Vergleich mit der Literatur erstellt werden. Diese sind in Abbildung 4-27 dargestellt. Auffällig ist, dass die Positionen von Bereichen hoher Temperatur gut mit den Punkten hoher Intensität in Abbildung 4-26 übereinstimmen. Vergleicht man die Länge des Plasmas mit der Länge eines Einzelpuls-Plasmas (in der Grafik nicht dargestellt), zeigt sich, dass die Ausdehnung des Doppelpulsplasmas größer ist (~ 2 mm) als die des Einzelpulsplasmas (~ 1.5 mm). Beide Beobachtungen decken sich mit Ergebnissen, die in der Literatur beschrieben sind⁹⁴. Auch hier wurde eine größere Ausdehnung des Doppelpulsplasmas beobachtet (3 mm nach 2-3 μ s verglichen mit 1 mm im Einzelpulsplasma) einhergehend damit, dass die höchsten Temperaturen im von der Probe abgewandten, vorderen Teil des Plasmas zu finden sind.

Die Temperaturprofile zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Beobachtungen der Weißlichtemission in 0. Ordnung des Spektrometers und mit der Literatur⁹⁴. Trotzdem bleiben aufgrund der ebenfalls beobachtbaren Asymmetrie der Originalprofile Zweifel an der Anwendbarkeit der Abel inversion für diese Art von Plasma und der Richtigkeit der so ermittelten Ergebnisse. Es braucht daher ein neues Verfahren, wie die Radontransformation, die in den folgenden Kapiteln vorgestellt wird, um dies zu verifizieren.

4.2.3 Zusammenfassung

Die Abel inversion hat sich in der Vergangenheit als nützliches Mittel zur dreidimensionalen Untersuchung symmetrischer Plasmen erwiesen. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass sie außerdem dazu verwendet werden kann, quantitative Analytik an experimentellen Daten anhand von Monte-Carlo-Simulationen zu vereinfachen. Aufgrund des Wegfalls der Simulation von Plasmaintiierung und -expansion können wichtige Fehlerquellen dieser Methodik vermieden und die benötigte Rechenzeit verringert werden. Jedoch ist im hier vorgestellten Fall eine geringe optische Dichte des Plasmas erforderlich, da sonst die Abel inversion falsche Ausgangsdaten liefert. Die Untersuchung von Referenzmaterialien mit dieser neuen Methode steht noch aus.

Eine verbreitete Methode, LIBS-Messungen durchzuführen, ist die Anwendung von Doppelpulsplasmen. Diese sind nur für eine Versuchsanordnung theoretisch axial symmetrisch, dennoch kann im Experiment eine Asymmetrie beobachtet werden. In der analytischen Praxis kann ein solches Verhalten zu Fehlern führen, da die Sammeloptik im Normalfall nur einen kleinen Teil des Plasmas beobachtet. Unterliegt dieser Bereich einer Unsicherheit bezüglich der Frage, um welchen Bereich des Plasmas es sich tatsächlich handelt, spiegelt sich diese Unsicherheit in den Analysenergebnissen wieder.

Die dreidimensionale Plasmadiagnostik kann nach Symmetrisierung der Messdaten zwar durchgeführt werden, jedoch ist die Aussagekraft der erhaltenen Daten fragwürdig. In diesem Fall sind neue Methoden der räumlichen Rekonstruktion, wie die inverse Radontransformation anzuraten.

4.3 Plasmatomographie mittels inverser Radontransformation

Die verbreitetste Methode der räumlichen Auflösung von Plasmen, die Abelinversion, erfordert, dass die beobachtete Lichtquelle axial symmetrisch ist. Detaillierte Beobachtungen von solchen Plasmen legen nahe, dass dies selbst bei symmetrisch konzipierten Messaufbauten nicht immer gegeben ist (Abschnitt 4.2.2 und¹⁴⁶). Um zu erfahren, wie asymmetrisch das untersuchte Plasma tatsächlich ist, ist eine Technik erforderlich, welche auch asymmetrische Plasmen rekonstruieren kann. Hierfür eignet sich die inverse Radontransformation (Radoninversion). Da diese Technik bisher noch nie an laserinduzierten Plasmen verwendet wurde, beschäftigt sich ein Teil dieses Abschnitts mit der Entwicklung und Evaluation verschiedener Tomographen. Anschließend werden erste nicht-symmetrische Plasmauntersuchungen an Einzelpulsp拉斯men und die hiermit erstmals mögliche Untersuchung orthogonaler Doppelpulsp拉斯men vorgestellt.

Die Radoninversion wurde sowohl theoretisch als auch experimentell für LIBS untersucht. Die hierfür verwendeten experimentellen Aufbauten sind in den jeweiligen Abschnitten der Einzelexperimente beschrieben. Die Bearbeitung und Auswertung der Messdaten erfolgte mit selbst geschriebener Software in MATLAB unter Einbeziehung der implementierten Funktionen `radon` und `iradon` aus der `image processing toolbox`. Dabei handelt es sich um eine Implementierung der gefilterten Rückprojektion (siehe Abschnitt 2.7.2).

4.3.1 Untersuchung der Einflussfaktoren auf die Tomographie

Im Theorieteil Abschnitt 2.7.2 werden einige Bedingungen genannt, die für die Durchführbarkeit der Radoninversion erfüllt werden müssen. Da die experimentelle Umsetzung dieser mathematischen Randbedingungen nicht immer möglich ist, wurden Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluss von Nichteinhaltungen der Bedingungen auf das Experiment und eventuelle Möglichkeiten der Korrektur durch nachträgliche Bearbeitung der Daten zu evaluieren. Hierfür wurden sowohl Computersimulationen als auch zwei grundlegende Experimente durchgeführt. In beiden Experimenten wurde ein SpitLight 600 Laser der Firma Innolas verwendet. Die Messung erfolgte mittels eines Acton SpectraPro 2500i Spektrometers mit einer Spaltbreite von 10 μm und einer

zweidimensionalen ICCD Kamera von Princeton Instruments (PI-MAX). In beiden Experimenten erfolgte die für die Rekonstruktion erforderliche Rotation nicht mit dem Spektrometer, sondern über eine Rotation des Plasmas selbst. Die Fokussierung erfolgte je nach Experiment über eine in der optischen Achse drehbare, zylindrische Linse (Abbildung 4-28) bzw. nach der Passage durch ein Dove Prisma über eine plankonvexe Linse (Abbildung 4-29). Als Probe diente eine plane Messingprobe, um Abweichungen aufgrund einer inhomogenen Probenoberfläche auszuschließen. Durch Drehen der Probe wurde für jede Messung eine neue Fläche bereitgestellt.

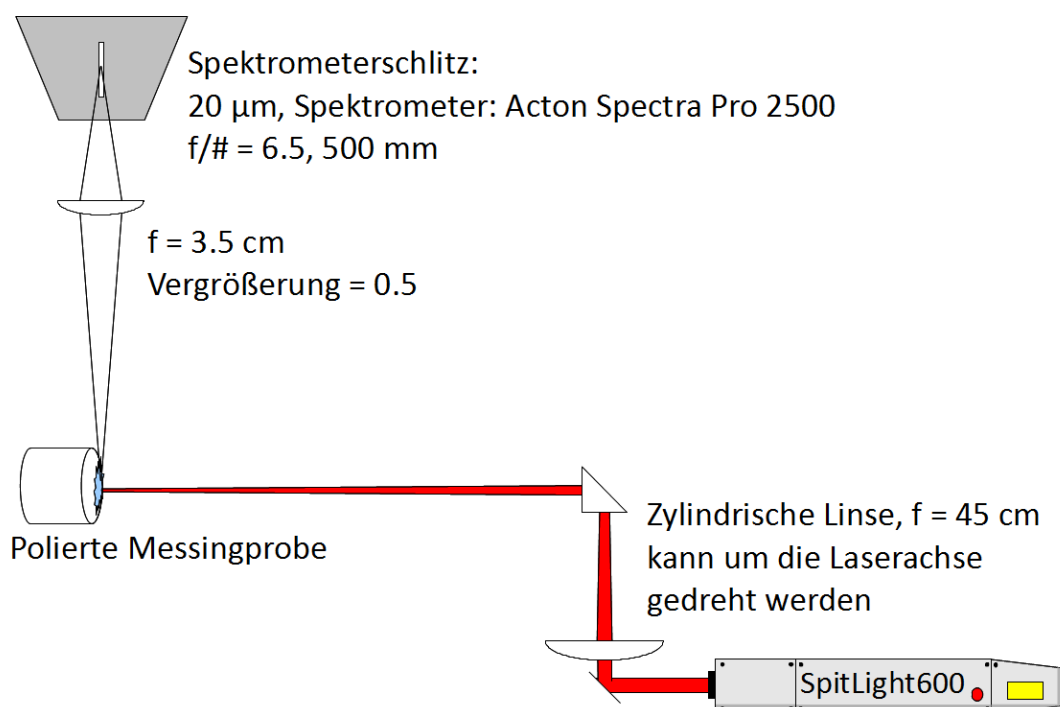


Abbildung 4-28: Aufbau zur Durchführung der Radontransformation mit Drehung des länglichen Plasmas, welches mit einer zylindrischen Linse erzeugt wird.

Die zylindrische Linse erzeugte in der Fokalebene ein, entlang der Symmetrieachse der Linse ausgedehntes, Plasma. Dieses konnte durch Rotation der Linse um die optische Achse gedreht werden. Da diese Herangehensweise zu Fehlern führen kann, wenn der Laserstrahl nicht homogen ist, wurde für detailliertere Untersuchungen ein anderer Aufbau verwendet. Hier erfolgte eine Rotation des Laserstrahls über ein Dove Prisma (siehe Abbildung 4-29). Es wurden künstliche Asymmetrien erzeugt, indem der Laserstrahl vor der Passage des Prismas und der Fokussierung, mit einem beschädigten Spiegel umgelenkt wurde. Durch Rotation des Prismas um einen Winkel α wurde eine Rotation des Laserstrahls von 2α um die eigene Achse bewirkt. Wird der Laser auf die

Oberfläche fokussiert, werden Muster, die durch die Strukturierung des Laserstrahls erzeugt werden, so stark verkleinert, dass das Plasma keine sichtbare charakteristische Struktur aufweist (vgl. Abbildung 4-37 in den Ergebnissen). Daher wurde für dieses Experiment der Fokus der Linse weit hinter die Probenoberfläche geschoben ($f = 175 \text{ mm}$, Abstand Probe: 120 mm). Die vom Laser bestrahlte Fläche hatte einen Durchmesser von $\sim 5 \text{ mm}$. Das entstehende Plasma war aufgrund der sehr geringen Bestrahlungsstärke von $75 \text{ MW}\cdot\text{cm}^{-2}$ sehr schwach, doch war es dadurch möglich, die Struktur des Laserstrahls auf das Plasma zu übertragen.

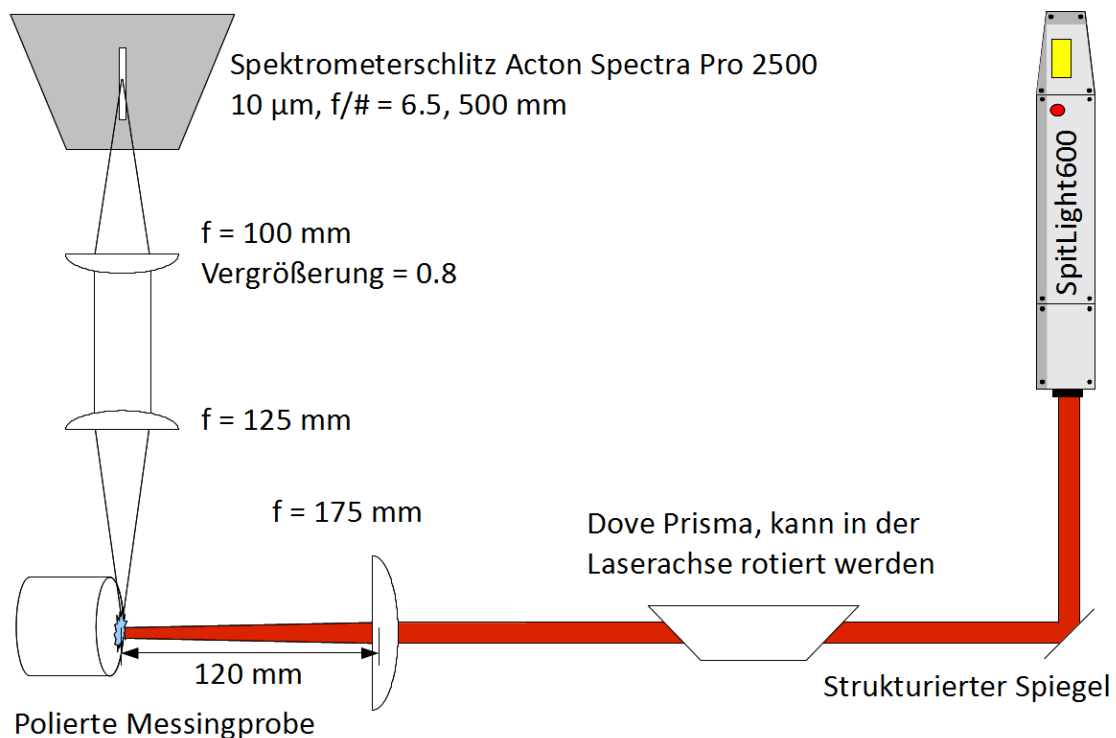


Abbildung 4-29: Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Radon Inversion mit einem Dove Prisma zur Rotation des Plasmas.

Es wurde nur ein Plasmaschnitt untersucht. Die Position wurde nahe der Oberfläche gewählt, da die einzelnen Charakteristika der Plasmastruktur an dieser Stelle noch deutlich voneinander getrennt sind und sich noch nicht im Verlauf der Expansion miteinander vermischt haben. Eine Messung entsprach einer Projektion $I(s, \alpha)$ nach Gl. 45 mit allen Werten s für einen Winkel α . Die einzelnen Winkel wurden über das Dove Prisma eingestellt. In einem Bereich von $0^\circ \leq \alpha \leq 180^\circ$ wurden 45 verschiedene Winkel mit einer Schrittweite von $\Delta\alpha = 4^\circ$ aufgenommen. Die zeitliche Auflösung wurde über die ICCD auf 10 ns eingestellt. Alle Messungen wurden mit einer Verzögerung von 60 ns durchgeführt. Nach dieser Zeit konnte sich das Plasma weit genug ausdehnen um

untersucht zu werden, war aber noch hell genug und räumlich strukturiert. Die Messungen wurden spektral integriert durchgeführt, indem das Gitter des Spektrometers in die 0. Ordnung gedreht wurde. Hierdurch wurde ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht. Weiterhin wurde der Einfluss der Selbstabsorption minimiert, da der größte Teil der frühen Emission von Kontinuumsmission stammt, die nur zu einem geringen Anteil von Selbstabsorption betroffen ist⁵⁰.

Zentrierung der Messdaten

Der Algorithmus der gefilterten Rückprojektion (Abschnitt 2.7.2), mit welchem die Radon Inversion durchgeführt wurde, erfordert die Zentrierung der beobachteten Projektionen, sodass sich der Rotationsmittelpunkt im Zentrum der Messwerte befindet. Das Objekt muss sich dabei aber nicht im Zentrum befinden. Dies ist von Vorteil, da eine genaue Zentrierung der Probe experimentell nicht immer gewährleistet werden kann. Vielmehr sind die Messwerte in der Regel um einen Abstand s_c (üblicherweise in Pixeln) vom eigentlichen Zentrum verschoben.

$$I^{\text{exp}}(s, \alpha) = I(s - s_c, \alpha) \quad (58)$$

Der Wert von s_c kann über die Periodizitäts- und Symmetriebedingung Gl. 47 bestimmt werden. Hierzu werden die Beobachtungen von zwei gegenüberliegenden Seiten überlagert.

$$I_*(s, \alpha) = I^{\text{exp}}(s, \alpha) + I^{\text{exp}}(s, \alpha + \pi) \quad (59)$$

Die Funktion $I_*(s, \alpha)$ ist um das Rotationszentrum symmetrisch. Das bedeutet, dass der gesuchte Mittelpunkt s_c im Massenschwerpunkt der Funktion $I_*(s, \alpha)$ liegt. Dieser Wert ist für jeden Winkel α gleich¹²⁴, wodurch alle Messwerte um s_c verschoben werden können, um sie zu zentrieren.

Auflösbarkeit unterschiedlicher Emissivitätsprofile

Die Rekonstruktion so genannter Phantome (simulierter Testverteilungen) zur Abschätzung erforderlicher Parameter für bestimmte Fragestellungen ist in der Tomographie eine häufig verwendete Methode^{108, 125}. Zur Untersuchung der Einflüsse von Fehlern in den Messdaten bei der Anwendung der Radoninversion für LIBS auf die Genauigkeit der Rekonstruktion wurden Emissivitätsprofile, die möglichen experimentellen Emissivitäten entsprechen, simuliert und ausgewertet. Diese

Untersuchungen sind von großer Wichtigkeit für das Verständnis der erhaltenen Emissivitätsprofile, da sie einen Rückschluss auf mögliche Fehler und deren Ursachen ermöglichen. Es wurden Detektorarrays mit 200 Pixeln simuliert ($-10 \leq s \leq 10$ mit $\Delta s = 1/10$).

Je nachdem, zu welchem Zeitpunkt das Plasma beobachtet wird, können sehr gleichmäßige (spät) bis stark strukturierte (früh) Verteilungen der Emissivität erwartet werden. Gerade bei steilen Emissivitätsveränderungen kann es bei unzureichender optischer Vergrößerung dazu kommen, dass die beobachteten Verläufe zu steil sind, um auf dem Detektor aufgelöst zu werden. Dann erscheint es, als würden sie abrupten Änderungen unterliegen. Um diese Fälle zu untersuchen, wurden drei Funktionen als Emissivitätsprofil angenommen (siehe Abbildung 4-30).

$$\varepsilon(x, y) = e^{\frac{x^2+y^2}{2\sigma_1^2}} + A x e^{\frac{x^2+y^2}{2\sigma_2^2}}, \quad \sigma_1 < \sigma_2 \quad (60)$$

$$A = 0.2 \sqrt{e^{\sigma_1^{-2} - \sigma_2^{-2}}}$$

$$\varepsilon(x, y) = \begin{cases} 1 - u^2, & u \leq 1 \\ 0, & u = 0 \end{cases} \quad u = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2}, \quad b = 2a = 8 \quad (61)$$

$$\varepsilon(x, y) = \begin{cases} 1, & u \leq 1 \\ 0, & u > 1 \end{cases} \quad u = \frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2}, \quad b = 2a = 8 \quad (62)$$

Die erste Funktion (Gleichung 60) ist eine asymmetrische Gaussfunktion, welche ein kontinuierliches Emissivitätsprofil darstellt. Die Funktion in Gl. 61 ist eine zwei dimensionale elliptische Parabel. Sie kann nicht kontinuierlich abgeleitet werden und entspricht damit einem Plasma mit schmaler Plasmafront (z.B. geringfügig größer als $13 \mu\text{m}$ bei nicht vergrößernder Abbildung auf einem Detektor mit $13 \mu\text{m}$ Pixelgröße). Die Funktion in Gl. 62 ist ebenfalls eine Ellipse, welche in einer Stufe von konstant null auf konstant 1 springt und damit selbst nicht kontinuierlich ist. Sie ist ein Extremfall für Plasmafronten in denen der gesamte Verlauf der Veränderung auf einem Pixel abgebildet wird.

Die Emissivitätsprofile nach Gl. 60-62 sind in der jeweils ersten Spalte in Abbildung 4-30 dargestellt. Rechts daneben in den Spalten 2 und 3 sind die jeweiligen Ergebnisse der Rekonstruktion mit 10° bzw. 30° Schritten für $\Delta\alpha$ abgebildet. Sie zeigen, dass die Qualität der Rekonstruktion für kleinere Winkelinkremente zunimmt. Dabei spielt jedoch

auch die Plasmaform eine wichtige Rolle. Die Profile werden von a) nach c) steiler und sind nicht mehr stetig. Profile wie in Zeile b) bzw. c) können z. B. auftreten, wenn ein Plasma im sehr frühen Stadium der Entstehung betrachtet wird. Dort sind die Gradienten der Emission noch sehr steil und können unter Umständen nicht optisch aufgelöst werden. Die Rekonstruktionen solcher Profile zeigen deutliche Artefakte, die umso ausgeprägter sind, je weniger Beobachtungen zur Untersuchung herangezogen werden. Der Grund hierfür ist der Fouriertransformationsschritt der Radontransformation, bei dem sprunghafte Veränderungen durch viele hochfrequente Wellenfunktionen beschrieben werden müssen. Es kann also festgestellt werden, dass eine große Anzahl an Beobachtungswinkeln umso wichtiger wird, je früher der untersuchte Zeitpunkt der Plasmaentwicklung liegt.

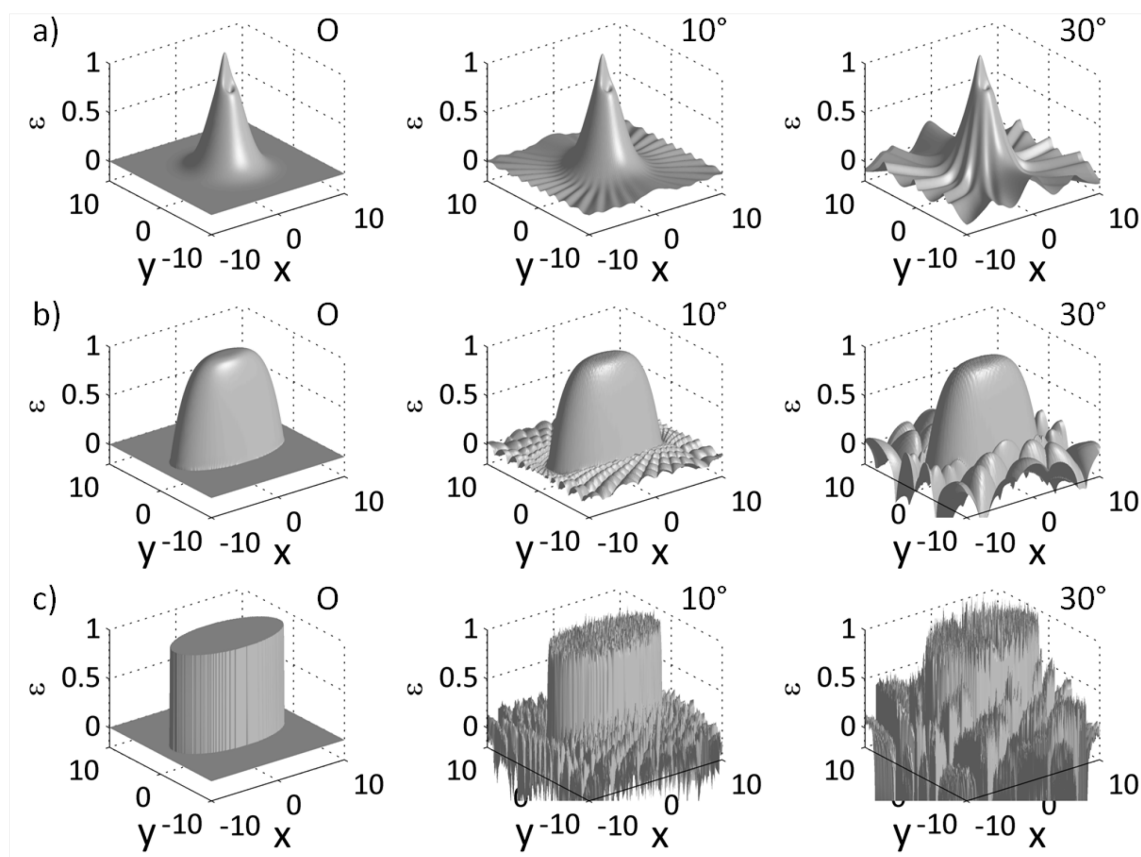


Abbildung 4-30: Abhängigkeit der Rekonstruktionsqualität von der Form des tatsächlichen Profils und der Anzahl der Beobachtungswinkel. Zeile a) Das linke Bild zeigt die Funktion in Gl. 60, das mittlere und rechte Bild zeigen die Rekonstruktionen dieses Bildes mit 10° bzw. 30° Schritten für $\Delta\alpha$ und $-10 \leq s \leq 10$, $\Delta s = 1/10$. In den Zeilen b) und c) wurden die gleichen Untersuchungen an den Profilen der Funktionen Gl. 61 und Gl. 62 durchgeführt.

Das Profil der Gl. 60 (Abbildung 4-30 a) wurde darüber hinaus zur Untersuchung des Effekts von Rauschen verwendet. Dazu wurden die Profile $I(s, \alpha)$ mit zufälligem, normalverteiltem Rauschen überlagert. Untersucht wurden Rekonstruktionen mit $\Delta\alpha = 1^\circ$ bzw. $\Delta\alpha = 10^\circ$ bei Profilen mit 1 % bzw. 10 % Rauschen. In Abbildung 4-31 ist zu erkennen, dass 1 % Rauschen toleriert werden kann. Auch wenn bei $\Delta\alpha = 10^\circ$ das rekonstruierte Profil bereits sehr verrauscht ist, kann das simulierte lokale Emissivitätsminimum noch dargestellt werden. Bei 10 % Rauschen reicht auch eine Winkelauflösung von $\Delta\alpha = 1^\circ$ nicht mehr aus, um dieses Detail aufzulösen.

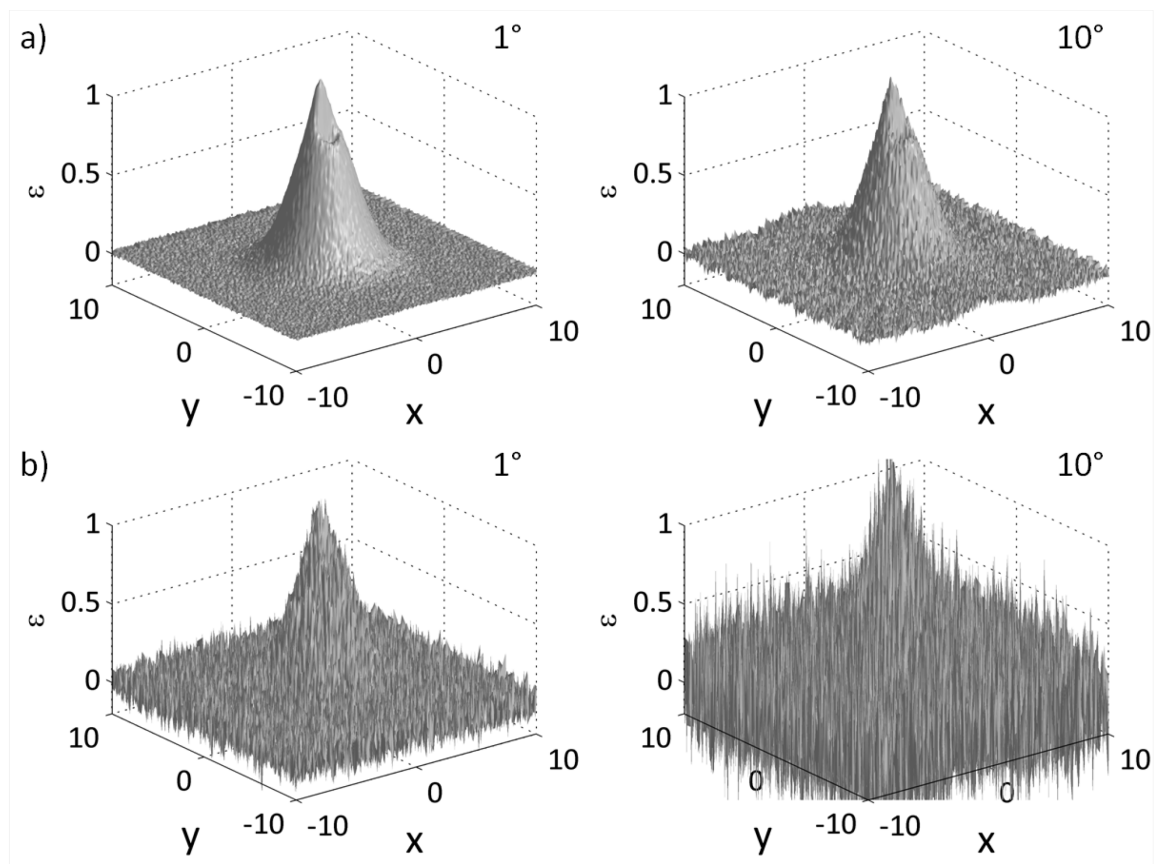


Abbildung 4-31: Einfluss von Rauschen auf die Qualität der rekonstruierten Profile. Zeile a) zeigt die Rekonstruktionen für den Fall, dass die Projektionen $I(s, \alpha)$ mit 1 % Rauschen überlagert sind, in Zeile b) sind sie mit 10 % Rauschen überlagert. Für die Rekonstruktionen wurden jeweils 1° bzw. 10° Schritte gescannt.

Untersuchung des Einflusses der Justage auf die rekonstruierten Plasmaprofile

Eine Möglichkeit, ein asymmetrisches Plasma für die Rekonstruktion mittels Radoninversion experimentell zu erzeugen, ist die Verwendung einer zylindrischen Linse, wie in Abbildung 4-28 dargestellt. Ein so erzeugtes Plasma hat keine axiale Symmetrie, da es entlang der Symmetrieachse der Linse ausgedehnt ist. Durch Rotation der Linse

kann das Plasma vor dem Spektrometer gedreht und so von allen Seiten beobachtet werden. Wenn die Laserachse und das Rotationszentrum der Linse genau übereinstimmen, entspricht die Rotation der Linse der Rotation des Plasmas. Mit diesem Aufbau ist es möglich, das längliche Plasma tomografisch zu rekonstruieren. Eine erfolgreiche experimentelle Rekonstruktion mit einem solchen Tomographen ist in Abbildung 4-32 dargestellt.

Dennoch ist diese Geometrie für die Plasmatomographie fehleranfällig. Eine mögliche Fehlerquelle liegt in der Überlagerung der Rotations- und Laserachse. Liegen die beiden Achsen in einem Abstand $D \neq 0$ voneinander entfernt, resultiert dies darin, dass das Rotationszentrum nicht für jede Projektion dasselbe ist, sondern sich in der Probenebene kreisförmig bewegt. Dieser Fehler kann so beschrieben werden, dass die Messwerte $I^{exp}(s, \alpha)$ systematisch zu den tatsächlichen Werten $I(s, \alpha)$ winkelabhängig verschoben sind.

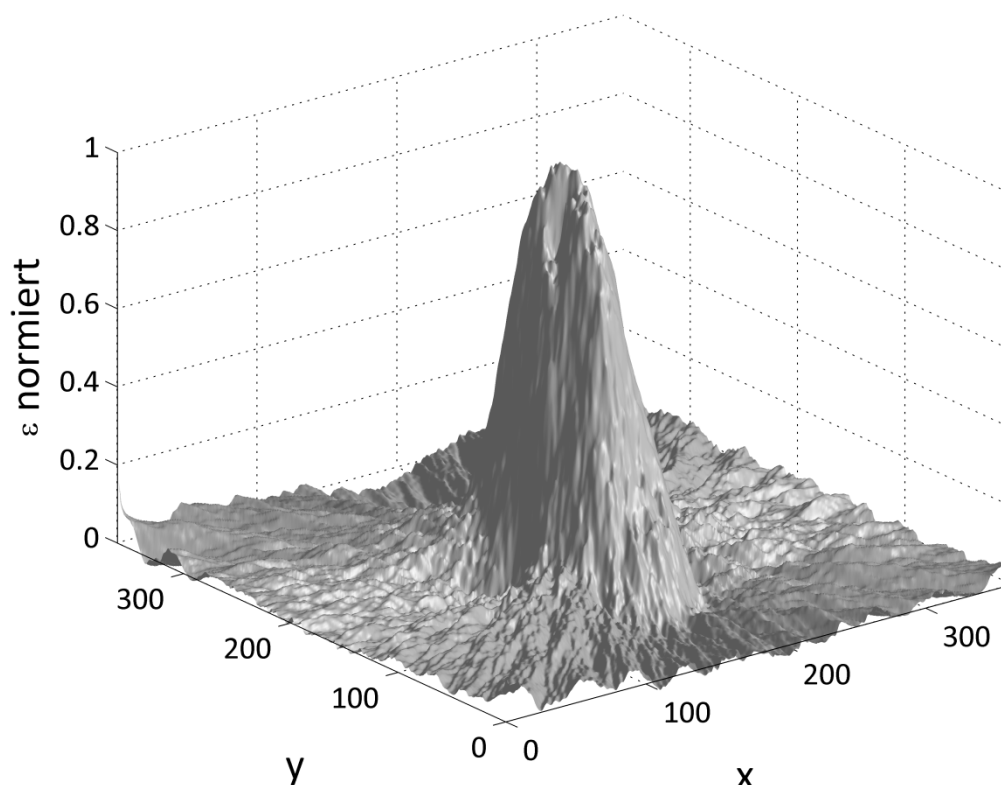


Abbildung 4-32: Experimentelle Weißlicht-Rekonstruktion des länglichen Plasmas, welches mit einer Zylinderlinse erzeugt wurde.

$$I^{exp}(s, \alpha) = I(s - s_c(\alpha), \alpha)$$

$$s_c(\alpha) = \frac{D}{2} (\sin(2\alpha) - \sin \alpha) \quad (63)$$

Dies verletzt eine der Bedingungen für die Radoninversion. Da ein winkelabhängiger, generischer Fehler beim Entwurf eines Plasmatomographen anderer Geometrie ebenfalls vorkommen kann, ist es wichtig zu untersuchen, wie er sich in den Rekonstruktionen bemerkbar macht und wie ihm begegnet werden kann.

Für den experimentellen Teil dieser Untersuchung wurde das längliche Plasma strukturiert, indem mit einer sich mit drehenden Maske der Laserstrahl vor der zylindrischen Linse in zwei Hälften geteilt wurde. Die so erzeugte Struktur kann theoretisch mit zwei benachbarten Gaussfunktionen in einem Abstand von $2a$, dargestellt in Abbildung 4-33 a, beschrieben werden:

$$\varepsilon(x, y) = e^{-\frac{(x-a)^2+y^2}{2\sigma^2}} + e^{-\frac{(x+a)^2+y^2}{2\sigma^2}} \quad (64)$$

Abbildung 4-33 b zeigt das Ergebnis der Rekonstruktion bei einer starken Verschiebung der Rotationsachse vom Bildzentrum von 40 Pixeln. Es ist deutlich erkennbar, dass die beiden identischen, benachbarten Gaussfunktionen nur verzerrt rekonstruiert werden können. Zum einen weisen sie unterschiedliche maximale Emissivitäten, zum anderen unterschiedliche Verteilungen der Emissivitäten auf. Dies kann im Experiment leicht als tatsächliche Plasmaeigenschaft fehlinterpretiert werden. Negative Emissivitätswerte könnten fälschlicherweise als Absorption interpretiert werden. Zusammen mit den erhöhten Emissivitätswerten auf der gegenüberliegenden Seite weist das beobachtete Profil daher auf einen Fehler in der Rekonstruktion hin. Die hier simulierte Dezentrierung der Rotationsachse entspricht dem oben genannten Fall von nicht exakt überlagelter Drehachse mit dem Zentrum der Laserachse. Die Ergebnisse der Simulationen zeigen daher anschaulich die Bedeutung perfekt justierter optischer Komponenten für Experimente mit der Radontransformation. Derartige Fehler in den Rekonstruktionen wurden auch in Experimenten beobachtet, in denen die Laserachse und die Rotationsachse um weniger als 1 mm voneinander abwichen (siehe Abbildung 4-33 c).

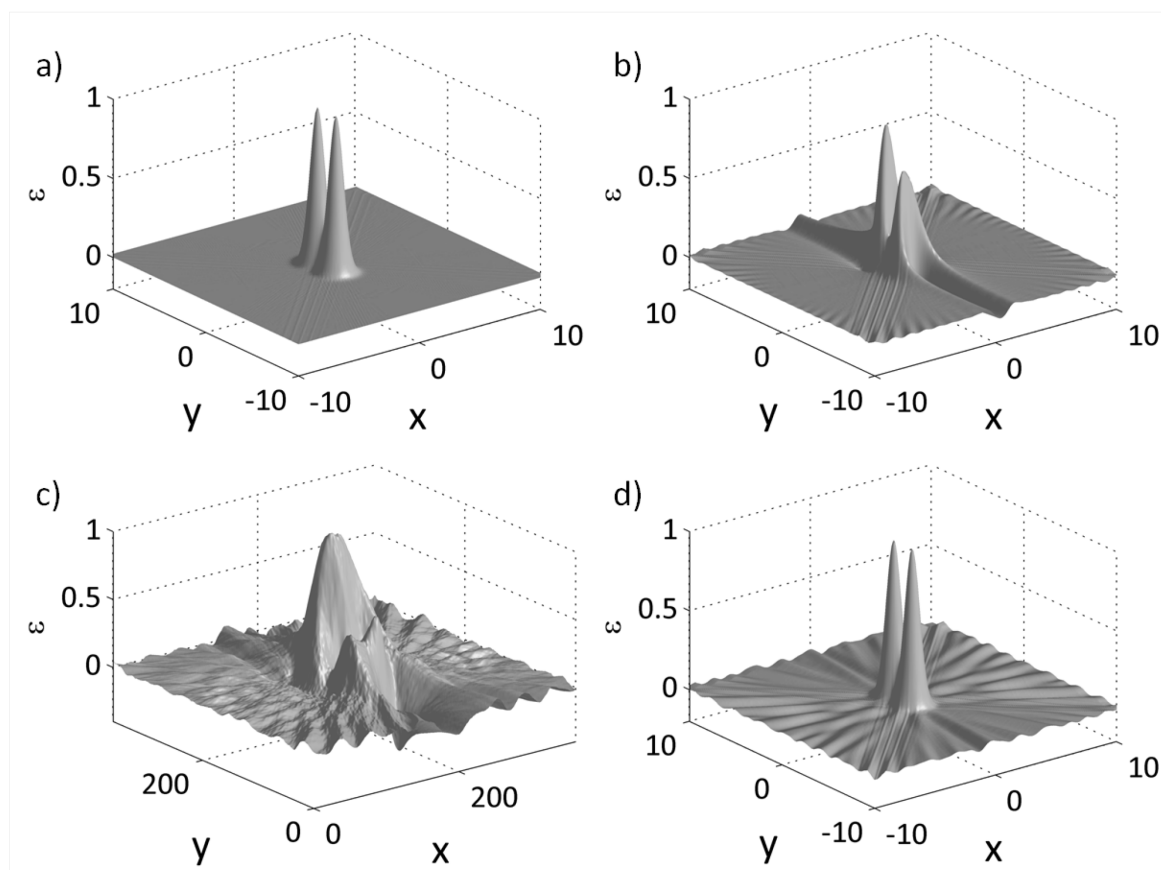


Abbildung 4-33: Rekonstruktion simulierter und experimenteller Daten zur Visualisierung des Rekonstruktionsfehlers, welcher entsteht wenn die Rotationsachse nicht perfekt zentriert ist. a) Visualisierung der verwendeten Emissivitätsverteilung entsprechend Gl. 64 nach der Rekonstruktion mit einer Winkelauflösung von $\Delta\alpha = 5^\circ$. b) Ergebnis der Radontransformation, wenn eine systematische Veränderung der Rotationsachse nicht korrigiert wird. c) Rekonstruktion von experimentellen Daten bei deren Aufnahme die Laserachse und Rotationsachse nicht übereinstimmten. d) Rekonstruktion des Profils ohne Justagefehler, aber mit einer Messunsicherheit des Winkels α von $\pm 1^\circ$.

Bei der Einstellung des Winkels α besteht eine Unsicherheit. Diese kann ebenfalls zu einem Fehler in der Rekonstruktion führen. Zur Simulation dieses Einflussfaktors wurden Messungen am Profil aus Abbildung 4-33 a mit einer Winkelauflösung von $\Delta\alpha = 5^\circ$ simuliert. Die Winkel wurden als $\alpha + \delta\alpha$ mit einem gleich verteilten, zufälligen Fehler $-1^\circ \leq \delta\alpha \leq 1^\circ$ angenommen. Das Ergebnis ist in Abbildung 4-33 d illustriert und zeigt, dass der Einfluss dieses Fehlers nur sehr gering ist.

Der Aufbau Abbildung 4-28 weist eine weitere Fehlerquelle auf, welche nicht korrigiert werden kann. Besitzt der Laserstrahl kein axial symmetrisches Profil, z. B. aufgrund eines inhomogenen Strahlprofils des Lasers, beschädigter Optiken oder weil es sich um einen nicht exakt justierten kollinearen Doppelpuls handelt, erzeugt die Rotation der zylindrischen Linse nicht mehr bei jedem Winkel ein identisches, lediglich gedrehtes Plasma. Dieser Effekt ist in Abbildung 4-34 veranschaulicht. Der Kreis links oben symbol-

isiert einen Laserstrahl mit einer Inhomogenität, wie sie z. B. von einem beschädigten Spiegel erzeugt werden kann. Je nach Ausrichtung der zylindrischen Linse, symbolisiert durch die Doppelpfeile, wird der Laserstrahl entlang einer anderen Achse fokussiert. Das wiederum hat den Effekt, dass sich die Störstelle im Plasma an einer anderen Stelle befindet.

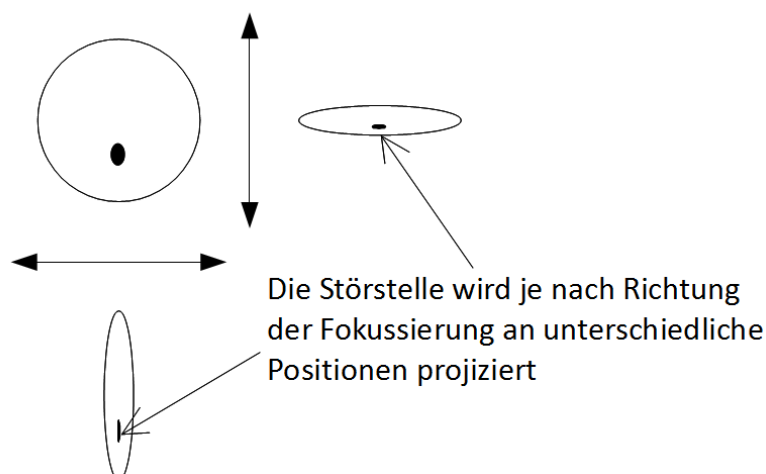


Abbildung 4-34: Die Fokussierung eines inhomogenen Laserstrahls mit einer zylindrischen Linse erzeugt bei unterschiedlichen Winkeln unterschiedliche Plasmastrukturen.

Deshalb wurde ein neuer Tomograph, welcher zur Rotation ein Dove Prisma verwendet, entworfen. Der Laserstrahl kann mit Hilfe des Dove Prismas um die eigene Achse gedreht werden, was die tomographische Untersuchung eines so erzeugten Plasmas ohne die Rotation der Beobachtungsoptik und des Spektrometers ermöglicht. Ein solcher Aufbau ist technisch etwas aufwändiger als der Vorige, erfordert aber keine grundlegende Veränderung an den für Abelinversion bereits gängigen Aufbauten^{43, 110} und ist gegenüber dem Versuch mit der zylindrischen Linse zu bevorzugen, da der Laserstrahl nicht in seiner Form verändert wird.

Hierbei ist zu beachten, dass der polarisierte Laserstrahl beim Eintritt in das Dove Prisma zuerst auf eine um 45° geneigte Glasfläche trifft. Das hat zur Folge, dass ein vom Rotationswinkel des Prismas und der Polarisation des Lasers abhängiger Anteil des Lichtes reflektiert wird¹⁴⁷.

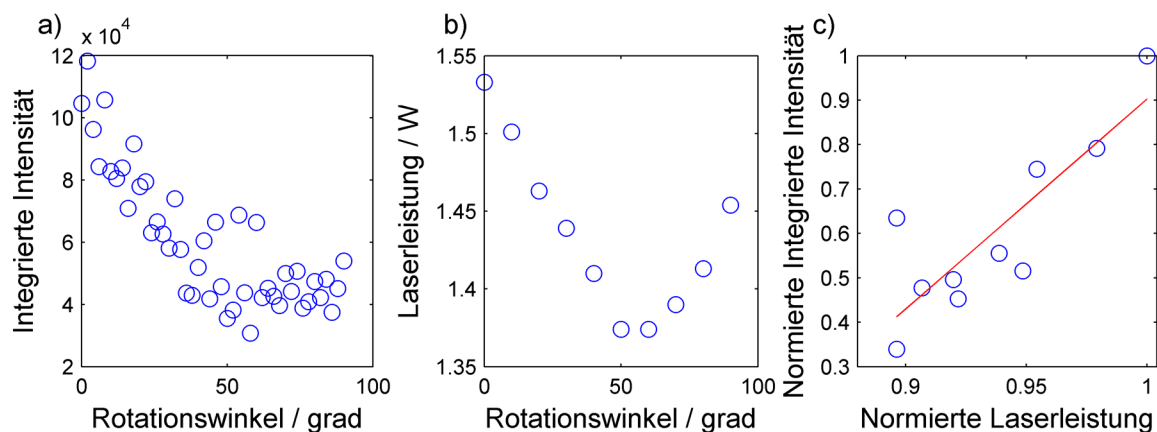


Abbildung 4-35: a) Die integrale Intensität einer Projektion ist vom Winkel des Dove Prismas abhängig. b) Der Verlauf der Laserleistung in Abhängigkeit vom Rotationswinkel entspricht dem Verlauf der Intensität des beobachteten Lichts. c) Korrelationsplot der Plasmaintensität gegen die Laserleistung (beide normiert auf ihren Maximalwert, $R^2 = 0.71$).

In Abbildung 4-35 a ist die integrale Intensität der Plasmaemission gegen den Winkel des Prismas aufgetragen. Sie zeigt eine deutliche Abhängigkeit. Vergleicht man diesen Verlauf mit der Laserleistung hinter dem Prisma, ebenfalls in Abhängigkeit vom Winkel, kann man einen analogen Verlauf beobachten (Teilbild b). Teilbild c) zeigt den Korrelationsplot der integralen Intensität der Plasmaemission gegen die Laserleistung (beide jeweils auf ihr Maximum normiert). Die rote Linie zeigt die lineare Ausgleichsgerade durch die dargestellten Punkte. Sie zeigt eine deutliche Korrelation der durch das Dove-Prisma transmittierten Laserenergie mit der beobachteten Plasmaintensität. Es kann demnach angenommen werden, dass die beobachteten Intensitätsschwankungen systematisch sind, sodass eine Normierung der Messungen bei unterschiedlichen Winkeln auf einen gemeinsamen Integralwert entsprechend Abschnitt 2.7.2 durchgeführt werden konnte. Das so gefundene Profil kann jedoch nur qualitativ ausgewertet werden. Grund hierfür ist, dass die Emissivität des Plasmas nicht linear von der Bestrahlungsstärke abhängt. Um mit diesem Aufbau quantitative Untersuchungen durchführen zu können, wäre eine Rotation der Polarisierung des Laserstrahls um den Winkel des Dove Prismas z. B. unter Verwendung einer Verzögerungsplatte erforderlich.

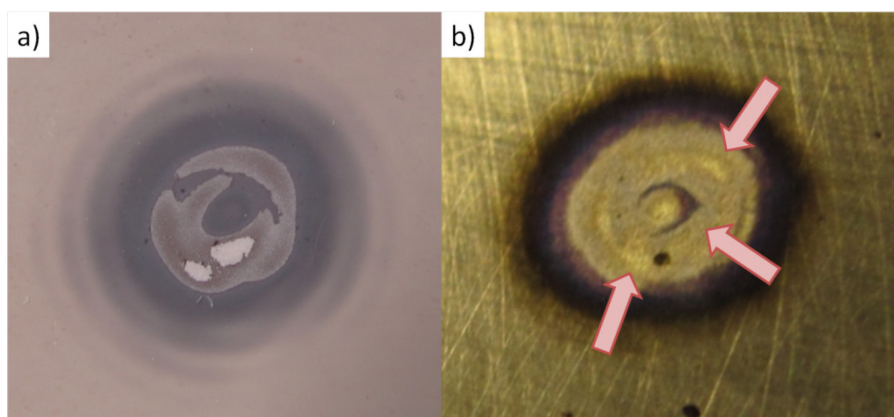


Abbildung 4-36: a) Strahlprofil auf einem Photopapier, b) Ablationskrater. Markante Stellen, welche in den Rekonstruktionen wiedergefunden werden konnten, wurden mit Pfeilen markiert.

Für die Rekonstruktion wurde ein Plasma erzeugt, das aufgrund der Verwendung eines beschädigten Spiegels eine deutliche Struktur aufwies. Abbildung 4-36 a) zeigt den Brennfleck des Laserstrahls auf einem Photopapier, Abbildung 4-36 b) den erzeugten Ablationsfleck auf der Probe. In beiden Bildern kann man Regionen unterschiedlicher Intensität erkennen. In Abbildung 4-36 b) sind die Stellen höchster Intensität daran zu erkennen, dass die gebildeten Krater heller sind als die Umgebung (mit Pfeilen markiert). Es ist offensichtlich, dass keine axiale Symmetrie vorliegt. Entsprechend kann erwartet werden, dass das Plasma ebenfalls unsymmetrisch ist. Die über Rekonstruktion ermittelte Plasmastruktur ist in Abbildung 4-37 a und b gezeigt.

Die nach Abbildung 4-36 zu erwartende Plasmastruktur konnte im Emissivitätsprofil des Plasmas wiedergefunden werden. Bereiche hoher Emissivität stimmen in ihrer Form und relativen Anordnung zueinander mit den Kratern auf der Probe überein. Das zeigt, dass die Tomographie korrekt durchgeführt werden konnte. Für diese Rekonstruktionen wurden die Daten wie bereits beschrieben zentriert. Im linken Teilbild sind die Ergebnisse ohne Normierung, im rechten mit Normierung nach Gl. 49 abgebildet. Die Normierung führt nur zu einer minimalen Verbesserung der Profile.

Üblicherweise wird bei der Verwendung von LIBS der Laserstrahl auf die Probe fokussiert. Es wurde deshalb untersucht, wie sich die Plasmastruktur bei genauerer Fokussierung verändert. Für die Teilbilder c) und d) in Abbildung 4-37 wurde für die Fokussierung des Lasers eine Linse mit der Brennweite 125 mm bei gleich bleibendem Abstand von 120 mm verwendet. Hierdurch wird der Laserstrahl stärker fokussiert. Die Emissivitätsprofile zeigen, dass die Strukturen im Plasmaminneren verschmelzen und nicht

mehr aufgelöst werden können. Dennoch ist das Plasma nach wie vor nicht axial symmetrisch, weshalb eine Abel Inversion weiterhin fehlerbehaftet wäre. So konnte gezeigt werden, dass die Radoninversion die Rekonstruktion dreidimensionaler Plasmastrukturen ermöglicht, auch wenn sie keinerlei Symmetrie besitzen und somit nicht mit der Abelinversion untersucht werden können. Sie stellt damit ein wichtiges neues Werkzeug der Plasmadiagnostik für laserinduzierte Plasmen dar.

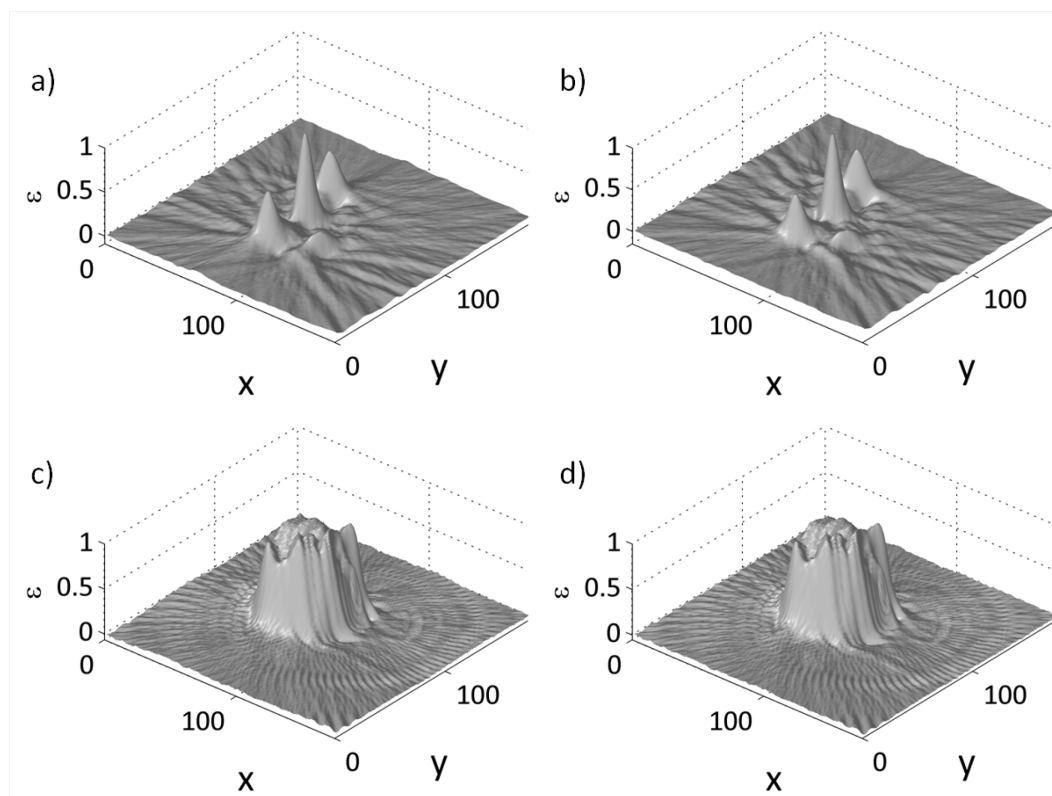


Abbildung 4-37: Rekonstruktionen eines strukturierten Einzelpulsplasmas. a) und b) zeigen das Emissivitätsprofil ohne und mit Normierung nach Gl. 49. Das gleiche gilt für c) und d), wobei hier stärker fokussiert wurde. Die Strukturen mischen sich hierdurch und können bei der gewählten Beobachtungsoptik nicht aufgelöst werden.

Da die Strukturen mit intensiver und schwacher Emission weiterhin erhalten bleiben und durch die stärkere Fokussierung lediglich verkleinert sind, könnten quantitative Messungen an einem solchen Plasma weiterhin beeinträchtigt sein. Erst wenn durch die Beobachtungsoptik das Licht aller Plasmaregionen gleichermaßen in das Spektrometer geleitet wird, ist diese Beeinträchtigung hinfällig.

4.3.2 Vergleich der inversen Radontransformation mit der Abelinversion symmetrischer Plasmen

Es muss noch einmal hervorgehoben werden, dass es mit der Fokussierung, der Inhomogenität des Lasers, der Oberfläche der Probe, der Expansion und der Druckwelle eine große Anzahl möglicher Ursachen für Asymmetrien des Plasmas gibt, wodurch es nahezu unmöglich ist, ein perfekt symmetrisches Plasma zu erzeugen. Einzelpulsplasmen werden in der Regel als symmetrisch angenommen. Die verbleibende Asymmetrie kann nur so gering wie möglich gemacht und anschließend entsprechend der in Abschnitt 2.7.1 gezeigten Methoden behandelt werden. Infolgedessen beschränken sich plasmadiagnostische Untersuchungen auf die Anwendung der Abelinversion, teils mit Modifikationen um beobachteten Asymmetrien entgegenzuwirken^{34, 106, 148}, teils ohne Korrekturen¹⁴⁹. Die so erhaltenen Plasmaprofile unterliegen hierdurch einer großen Unsicherheit, die zum einen vom Algorithmus der Abelinversion selbst herrührt, zum anderen ein Artefakt falscher Annahmen zur Symmetrie sein kann. Die tomographische Untersuchung mittels Radon Inversion unterliegt diesem Problem nicht.

Durchführung

Im Vergleich zu den Untersuchungen im vorherigen Abschnitt, wurden für die Anwendung zwei grundlegende Veränderungen vorgenommen. Erstens wurde nicht mehr das Plasma, sondern das Spektrometer um das fest stehende Plasma rotiert. Zweitens wurden die Messungen spektral aufgelöst durchgeführt. Für den tomographischen Aufbau wurde ein Spektrometer (Acton SP300i, USA, 0.3 m, f/3.8, 600 mm⁻¹, 1200 mm⁻¹ holographisch, 1200 mm⁻¹ geritzt) so aufgestellt, dass der Schlitz horizontal zur Probenoberfläche stand. Bei der Probe handelte es sich um einen Siliciumwafer. Das Spektrometer wurde auf einem Rad montiert und an einem steifen Arm befestigt, welcher wiederum an einem handbetriebenen Rotationstisch befestigt wurde. Dieser Aufbau ermöglichte eine Rotation der gesamten Beobachtungsoptik um ein festes Rotationszentrum in einem Winkel >180°. Die Probe konnte auf einem eigenen motorisierten Positioniertisch unabhängig von der Detektorposition bewegt werden um eine frische Probenfläche für jeden Laserpuls bereitzustellen. Die Erzeugung des Plasmas

war sowohl mit Einzelpulsen als auch mit Doppelpulsen möglich. Der Aufbau ist in Abbildung 4-38 dargestellt.

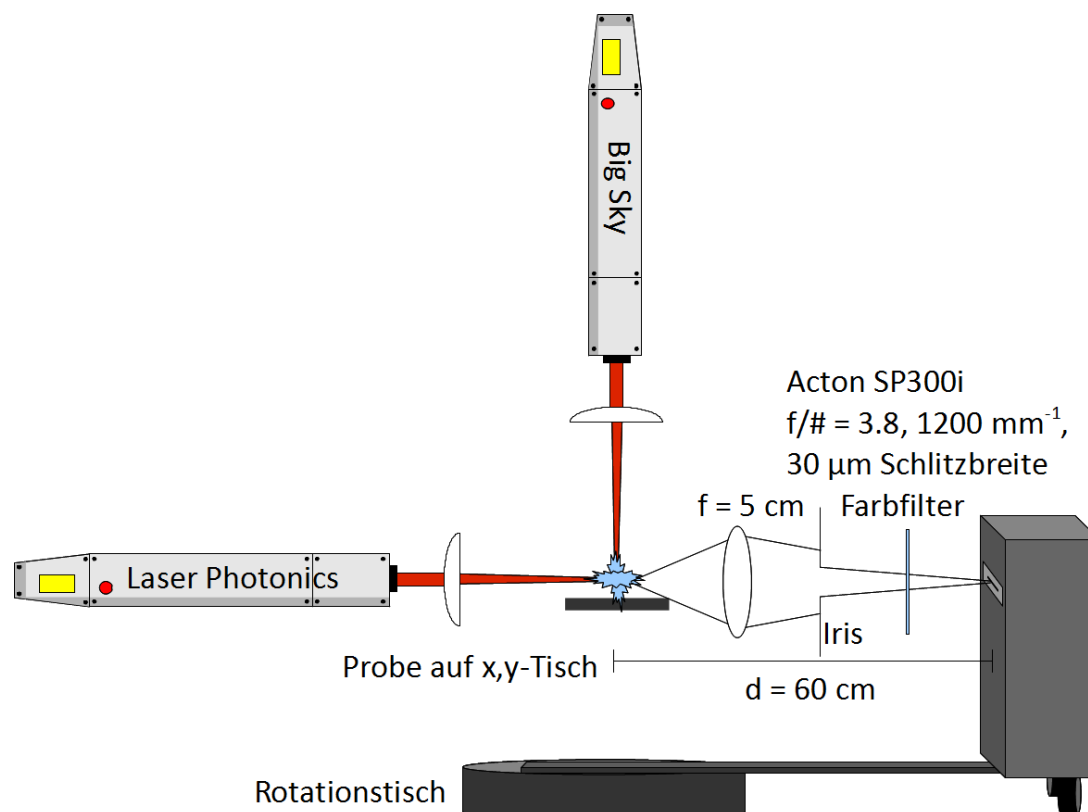


Abbildung 4-38: Prototyp eines Plasmatomographen zur Untersuchung von orthogonalen Doppelpuls- und Einzelpulsplasmen.

Der Abstand zwischen Rotationszentrum und Spektrometerschlitz betrug 60 cm und es wurde eine bikonvexe Linse ($f = 5 \text{ cm}$) verwendet um eine zweifache Vergrößerung zu erzielen. Die Messung paralleler Strahlen, eine Voraussetzung der Radon Inversion, wurde erzielt, indem die f-Zahl der Optiken mit einer Irisblende auf $f/\# = 6$ eingestellt wurde. Ein Farbfilter (transparent für 350-680 nm) wurde verwendet, um den horizontal einfallenden Laserstrahl vor dem Spektrometer zu blocken. Als Detektor diente eine ICCD-Kamera (Princeton Instruments) mit 576×384 Pixeln. Die längere Dimension wurde für die räumliche Achse verwendet. So konnte eine höhere räumliche Auflösung auf Kosten des spektralen Bereichs einer Messung erzielt werden. Da in dieser Konfiguration keine Wellenlängenkalibrierung der Spektren möglich war, wurden alle gemessenen Daten bei der Auswertung nachträglich kalibriert. Hierzu wurden die Positionen von vier Si(II)-Linien bei 399.5, 407.6, 411.9 und 412.8 nm mit einem Polynom 2. Ordnung angepasst. Um nur eine dünne Plasmaschicht zu untersuchen, wurde der Spektrometerschlitz auf $30 \text{ }\mu\text{m}$ eingestellt. Zur Ablation wurde ein Laser der Firma BigSky

(1064 nm, 60 mJ, 8 ns) verwendet. Zur Synchronisation diente ein DG535 (Stanford Research Systems).

Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von 0° bis 185° in 5°-Schritten vorgenommen. Für jeden Winkel wurden zehn Plasmen gemittelt. Die Emission wurde über einen Zeitraum von 50 ns bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten aufgenommen. Die Durchführung der Radon Inversion erfolgte mittels der iradon-Funktion der Image Processing Toolbox von MATLAB. Vorab wurden die Daten wie schon im vorherigen Abschnitt beschrieben durch Mittelung beider Hälften des Plasmaauschnitts zentriert. Bei spektral aufgelösten Messungen musste sowohl bei der Abelinversion als auch bei der Radon Inversion jede Wellenlänge einzeln invertiert werden.

Für die Normierung der spektral und zeitlich aufgelösten Daten wurde ein Algorithmus basierend auf der Vektornormierung (Gl. 50) ausgearbeitet. Hierbei bleiben die zeitliche, räumliche und spektrale Information erhalten. Nur die Variationen bei unterschiedlichen Beobachtungswinkeln werden ausgeglichen. Hierzu wird für die Messungen ein winkel- und zeitabhängiger Normierungsfaktor $NF(\alpha, t)$ basierend auf der Gesamtintensität einer Projektion $I_{\alpha, t}(s, \lambda)$ ermittelt.

$$NF(\alpha, t) = \frac{1}{\sqrt{\sum_s (\sum_\lambda I_{\alpha, t}(s, \lambda))^2}} \quad (65)$$

Die Messwerte bei einem Winkel α und zu einer Zeit t , aber allen Wellenlängen λ und Positionen s , werden mit dem jeweiligen Normierungsfaktor multipliziert. So bleiben die Spektrenform und die räumliche Verteilung erhalten, während die Gesamtintensität bei jedem Winkel auf denselben Wert gebracht wird. Nun kann die Radon Inversion durchgeführt werden. Die Emissivitäten bei unterschiedlichen Verzögerungszeiten werden angepasst, indem alle Emissivitätswerte einer Verzögerungszeit durch den Mittelwert der Normierungsfaktoren bei dieser Zeit geteilt werden.

$$E_{norm} = \frac{E}{\overline{NF}(t)}, \quad \overline{NF}(t) = \frac{\sum_\alpha NF(\alpha, t)}{n_\alpha} \quad (66)$$

So werden die Intensitäts-, bzw. Emissivitätsverhältnisse zu unterschiedlichen Zeiten wiederhergestellt.

Die erhaltenen zweidimensionalen Profile wurden mit Profilen verglichen, welche mittels Abelinversion erhalten wurden. Zu diesem Zweck wurden die Projektionen, welche bei unterschiedlichen Winkeln aufgezeichnet wurden, mit der Abelinversion invertiert. Hierfür wurde der Hankel-Fourier Algorithmus (Abschnitt 2.7.1) verwendet. Zur Vorbereitung wurden die Projektionen geglättet (Savitzky-Golay-Algorithmus mit einem Polynom 3. Ordnung und 7 Punkten), zentriert (Maximum einer Gaussfunktion über das Profil der Projektion als Symmetrieachse) und symmetrisiert.

Da es sich um ein inverses Problem handelt, lässt sich für die Abelinversion keine Fehlerfortpflanzung durchführen. Um eine Aussage über die Unsicherheit der Rekonstruktion zu treffen, gibt es bisher zwei Möglichkeiten, die beide auf der Statistik von Mehrfachmessungen beruhen. In einer in der Literatur beschriebenen Variante^{147, 148} wird das Intensitätsprofil als zusammengesetztes Profil aus a) einem nicht verrauschten, tatsächlichen Intensitätsprofil und b) einem Rauschprofil betrachtet. Für die Gewinnung der einzelnen Profile wird ein experimentell gewonnenes Intensitätsprofil mit einer mathematischen Funktion angepasst. Das Ergebnis der Anpassung entspricht dem nicht verrauschten tatsächlichen Profil a). Das Rauschprofil b) wird durch Subtraktion der Anpassungsfunktion vom ursprünglichen Intensitätsprofil gewonnen. Das experimentelle Rauchprofil wird nun durch zufällig generiertes normalverteiltes Rauschen mit dem gleichen Amplitudenverlauf wiederholt ersetzt und mit dem nicht verrauschten Profil a) überlagert und invertiert. Die so erhaltenen Emissivitätsprofile können mit statistischen Mitteln verglichen werden. Ebenso können auch direkt mehrere Messungen Abel invertiert und mit statistischen Mitteln ausgewertet werden. Diese Methoden können im Normalfall jedoch nicht die Unsicherheit aufgrund von Abweichungen von der Symmetrie der gemessenen Projektion wiedergeben.

In dieser Arbeit wurde die Unsicherheit als Standardabweichung des Abel invertierten Emissionsprofils bei verschiedenen Beobachtungswinkeln angegeben. Da bei der Abelinversion eine zylindrische Symmetrie des untersuchten Objektes angenommen wird, können Unterschiede in den Profilen als Unsicherheiten in der Rekonstruktion betrachtet werden.

Abelinversion am Einzelpulsplasma

Das Einzelpulsplasma wurde aus 37 Blickwinkeln (0° - 180° in 5° Schritten) sowohl spektral aufgelöst als auch in 0. Ordnung des Gitters detektiert und Abel invertiert. Bei Vorliegen eines perfekt symmetrischen Plasmas sollten die Beobachtungen für jeden Winkel identisch sein. Dass dies nicht der Fall ist kann anhand von Abbildung 4-39 gezeigt werden. Hier sind die noch nicht invertierten Intensitätsprofile für Weißlicht, nachträglich spektral integriertes Licht (385-415 nm) und eine bestimmte Spektrallinie (Si(II) 412.8 nm) nach Zentrierung, Vektornormierung und anschließender Skalierung auf ein gemeinsames Maximum dargestellt. Man kann deutlich sehen, dass sich alle Projektionen unterscheiden. Die größte Übereinstimmung der Profile für verschiedene Winkel ist bei Beobachtung des Weißlichts (0. Ordnung des Spektrometers) gegeben (a). Das zeigt sich auch in den Unsicherheiten der Abelinversion und den Profilen, welche mittels Radon Inversion erzeugt wurden (Abbildung 4-40 und 4-41). Sie sind nahezu symmetrisch. Je kleiner der Wellenlängenbereich des Lichtes wird, welcher integriert wird (b und c) desto stärker verändert sich die Projektion mit dem Winkel α . Hierdurch wird auch das rekonstruierte Profil stark vom Winkel abhängig. Es ist offensichtlich, dass ein Rekonstruktionsfehler in diesem Fall nicht nur vom Rauschen, sondern direkt von der Asymmetrie hervorgerufen wird. Es ist zu beachten, dass durch die Normierung Abweichungen aufgrund unterschiedlich stark emittierender Plasmen (die Beobachtungen in unterschiedlichen Winkeln entstehen nicht anhand desselben Plasmas, sondern durch Wiederholungen) unterdrückt werden.

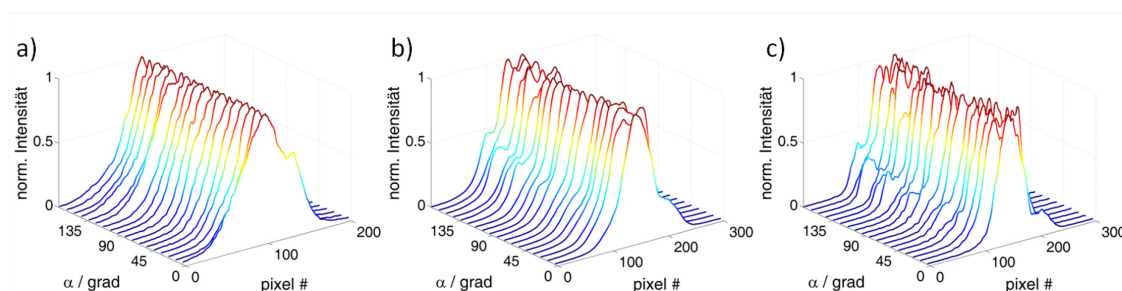


Abbildung 4-39: Intensitätsprofile (Projektionen) aus unterschiedlichen Blickwinkeln (Es wurden nicht alle Winkel dargestellt). Ein Pixel entspricht $13 \mu\text{m}$. In a) sind die Profile aus der Detektion im Weißlicht (0. Ordnung) abgebildet. b) zeigt die Profile nach integration über den Wellenlängenbereich 385-415 nm und c) die Intensität der Si(II)-Linie bei 412.8 nm. Alle Profile wurden zentriert und normiert.

Die Profile weisen nur ein geringes Rauschen von maximal 1 % auf. In der Literatur²¹ wurde gezeigt, dass Rauschen dieser Amplitude ungefähr den gleichen Fehler in den rekonstruierten Emissivitätsprofilen hervorruft. Damit kann das Rauschen neben den anderen Fehlerquellen vernachlässigt werden.

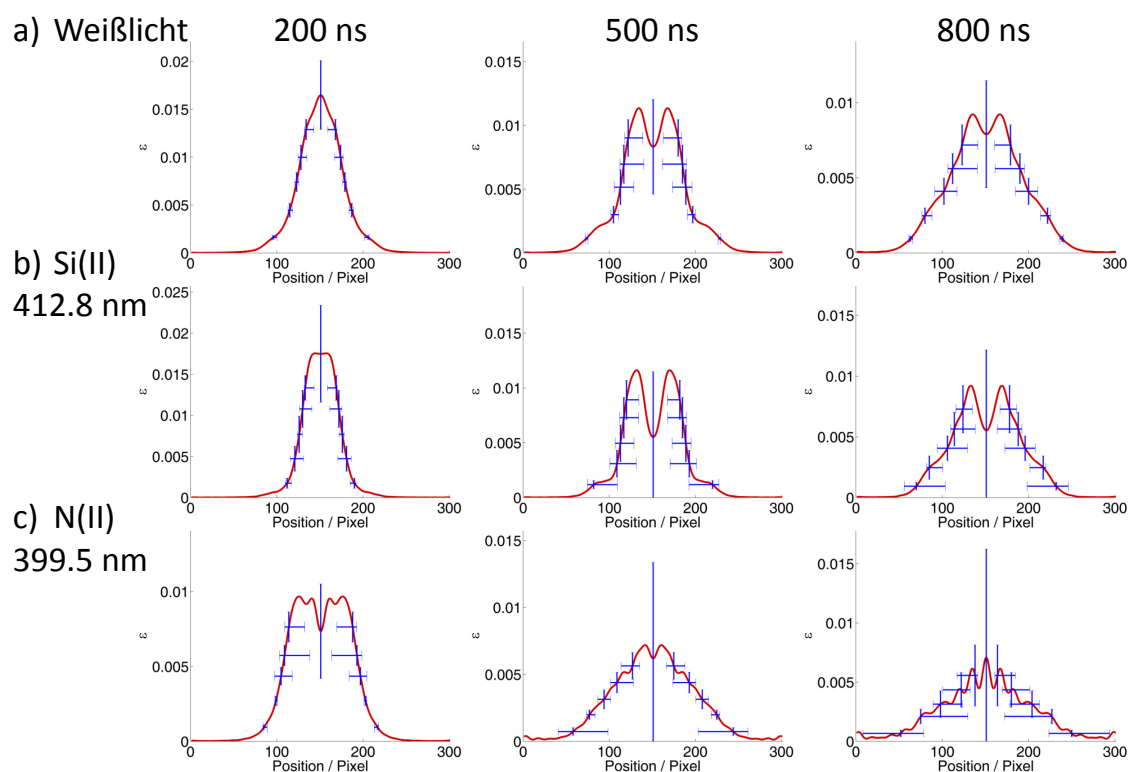


Abbildung 4-40: Mit der Abelinversion rekonstruierte Profile des Einzelpulsplasmas in relativen Einheiten 200, 500 und 800 ns nach Entstehung des Plasmas. Ein Pixel entspricht 13 μm . Die rote Linie zeigt das gemittelte Emissivitätsprofil von Wiederholungen bei unterschiedlichen Winkeln, die Fehlerbalken wurden anhand der Standardabweichung ermittelt. Die Profile wurden für a) spektral integrierte Intensität (0. Ordnung), b) Si(II) 412.8 nm und c) N(II) 399.5 nm aus der Umgebungsluft ermittelt.

Die rekonstruierten Profile sind mit einigen exemplarischen Fehlerbalken in Abbildung 4-40 dargestellt. Senkrechte Fehlerbalken stellen die Standardabweichung der Emissivitäten, welche an einem Pixel in den einzelnen Profilen gefunden werden können, dar. Waagerechte Fehlerbalken zeigen den Bereich der Pixel, welche den Emissivitätswert annehmen können. Daher geben die waagerechten Fehlerbalken auch einen besseren Eindruck von der Unsicherheit des Profils (z.B. aufgrund von Asymmetrien).

Der Rekonstruktionsfehler des spektral integrierten Plasmas (a) ist im Zentrum sehr groß (20-50 %) und fällt zum Plasmarand hin ab. Dies kann auf die Singularität der Abelinversion im Zentrum zurückgeführt werden. Bei früher Beobachtung (<500 ns) ist

er niedriger (5-20 %) als zu einem späteren Zeitpunkt (25-50 % bei 500-1000 ns), was auf eine Abnahme der Gesamtintensität und der damit verbundenen Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses zurückgeführt werden kann. Die Gesamtintensität beträgt bei 500 ns im Weißlicht rund 112000 counts während sie zu diesem Zeitpunkt für Si(II)412.8 nm nur rund 33000 counts und für N(II) 399.5 nm sogar nur rund 3600 counts an der intensivsten Stelle beträgt. Die Abbildung 4-40 b-c zeigt spektral aufgelöste Emissivitäten bei den Emissionslinien der Probe (Si(II) 412.8 nm) und der umgebenden Atmosphäre (N(II) 399.5 nm). Auch für diese Wellenlängen ist der Rekonstruktionsfehler im Zentrum größer und nimmt zum Rand hin ab. Ebenso nimmt die Unsicherheit mit der Zeit zu. Insgesamt ist die Unsicherheit größer als bei den spektral integrierten Beispielen. Das kann darauf zurückgeführt werden, dass die beobachtbare Asymmetrie zunimmt (vgl. Abbildung 4-39) und die Gesamtintensität abnimmt. Auf den Aspekt der zunehmenden Asymmetrie wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Vor allem im Zentrum ist es daher nicht möglich eine Aussage darüber zu treffen, ob dort eine erhöhte oder eine verminderte Emission vorliegt.

Diese Ergebnisse zeigen, dass die Ergebnisse der Abelinversion auch bei Plasmen, für welche eine axiale Symmetrie angenommen werden kann, nur mit Vorsicht interpretiert werden sollten. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Radon Inversion im nächsten Abschnitt zeigt, dass einige der beobachteten Eigenschaften Artefakte sind. Auch die Quelle der Asymmetrie kann gezeigt werden.

Radon Inversion am Einzelpulsplasma

Die spektral aufgelösten Profile welche für die Unsicherheitsbetrachtung der Abelinversion im vorherigen Abschnitt verwendet wurden, wurden nun mit der Radon Inversion untersucht. Sie umfassen einen Wellenlängenbereich von 395-415 nm, welcher sowohl Emissionslinien der Probe (Si) als auch der umgebenden Luft (N, O) aufweist. Die beobachtete Schicht befand sich ~1 mm über der Probenoberfläche. In den ersten beiden Reihen der Abbildung 4-41 sind die Emissivitätsprofile von Si(II) 412.8 nm aus der Probe und N(II) 399.5 nm aus der umgebenden Luft abgebildet.

Es fällt auf, dass die Punkte der maximalen Emissivität beider Elemente nicht übereinstimmen und auch nicht auf einer möglichen Symmetrieachse liegen. Diese Asymmetrie, welche sich schon in den Intensitätsprofilen in Abbildung 4-39 c abgezeichnet hat, kann

als eine der Ursachen für die hohen beobachteten Rekonstruktionsfehler der Abelinversion angesehen werden. Betrachtet man z. B. das Profil von Si(II) so kann man erkennen, dass bei einer Blickrichtung in 45° das Plasma als symmetrisch erscheinen würde, in jeder anderen Blickrichtung aber nicht. Diese Asymmetrie wird bei einer Symmetrisierung zwar entfernt, allerdings werden die Ergebnisse dabei verfälscht, mit dem Ergebnis, dass bei einer Quantifizierung je nach Blickrichtung unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse erhalten werden würden.

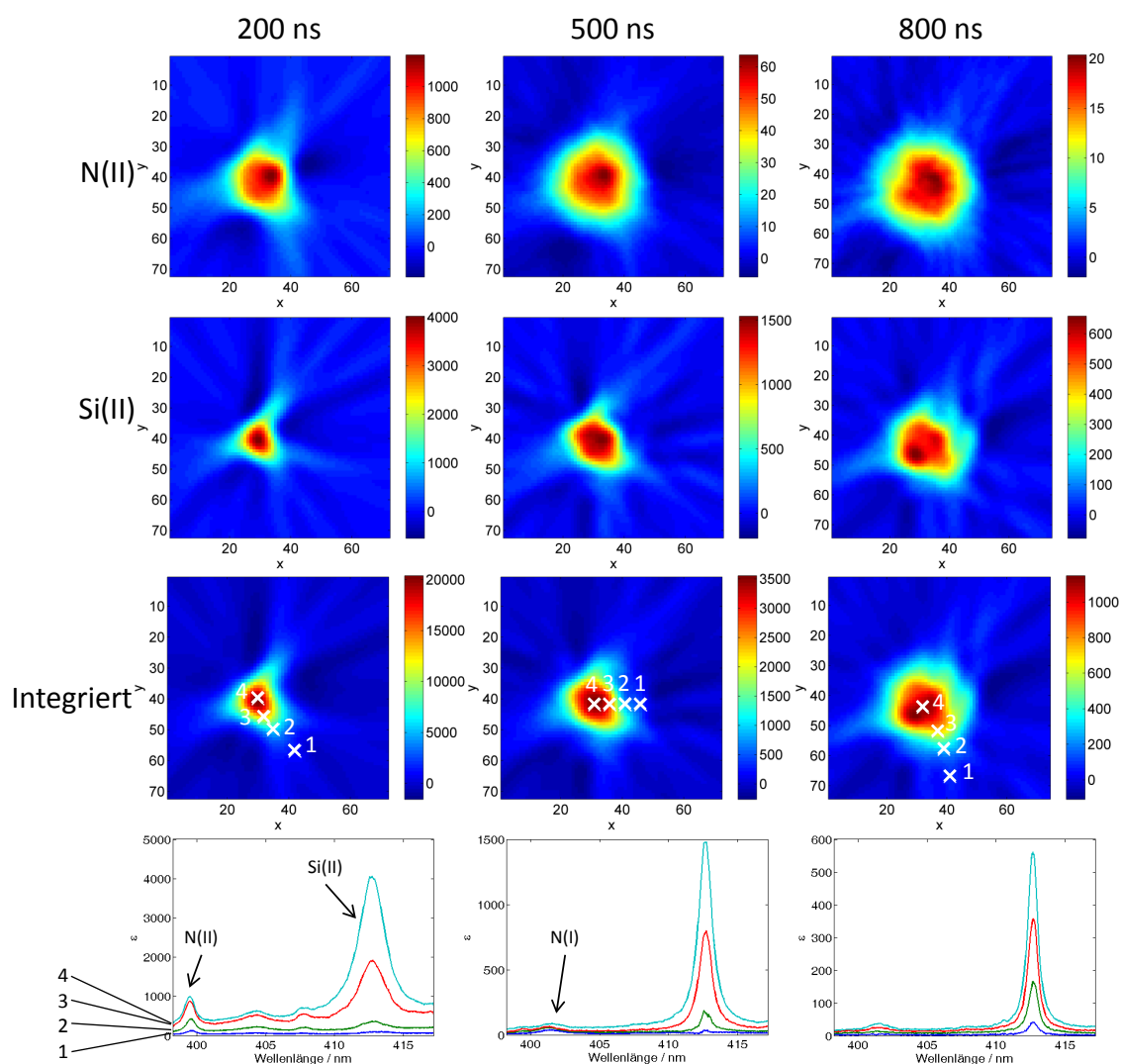


Abbildung 4-41: Emissivitätsprofile eines Einzelpulsplasmas von Silicium in Luft 200, 500 und 800 ns nach Plasmabildung. Die ersten zwei Reihen zeigen die Emissivitäten von N(II) 399.5nm und Si(II) 412.8 nm. In der dritten Reihe wurde über den Spektralbereich von 395-415 nm integriert. An verschiedenen in dieser Zeile markierten Stellen wurden Spektren zur Veranschaulichung dargestellt, welche in der vierten Reihe zu sehen sind.

Im vorherigen Abschnitt wurde festgestellt, dass die beobachtete Asymmetrie abnimmt, wenn über einen größeren Spektralbereich integriert wird. Vergleicht man das zweidimensionale Emissivitätsprofil von Si(II) 412.8 nm und das über den Bereich von 395-415 nm integrierte (3. Reihe Abbildung 4-41), zeigt sich dies erneut. Die integrierten Verläufe sind zu allen beobachteten Zeiten symmetrischer, als die spektral aufgelösten. Gleichzeitig kann die Asymmetrie nicht gänzlich kompensiert werden. Sie nimmt mit der Zeit zu. Das kann anhand der Spektren in der vierten Reihe von Abbildung 4-41 erklärt werden. Zu frühen Zeiten (<500 ns) besteht die Emission aus Linien des Probenmaterials, der umgebenden Atmosphäre und Kontinuumsemission. Dadurch wirkt sich die Asymmetrie, welche von der Ungleichverteilung des Probenmaterials hervorgerufen wird, nicht stark genug aus, um deutlich beobachtet zu werden. Aufgrund der räumlich engen Verteilung des Probenmaterials wäre eine Quantifizierung hier kaum durch die Asymmetrie beeinflusst, jedoch wird die Quantifizierung durch die starke Kontinuumsemission erschwert. Später besteht die Emission des Plasmas fast ausschließlich aus den Linien des Probenmaterials, welches sich asymmetrisch im Plasma ausgebreitet hat. Ein solches Plasma eignet sich besonders gut für die Quantifizierung, sofern es gelingt, die Sammeloptik so zu konstruieren, dass die Beobachtung symmetrieunabhängig erfolgt, z.B. durch Beobachtung des gesamten Plasmas durch entsprechende optische Verkleinerung.

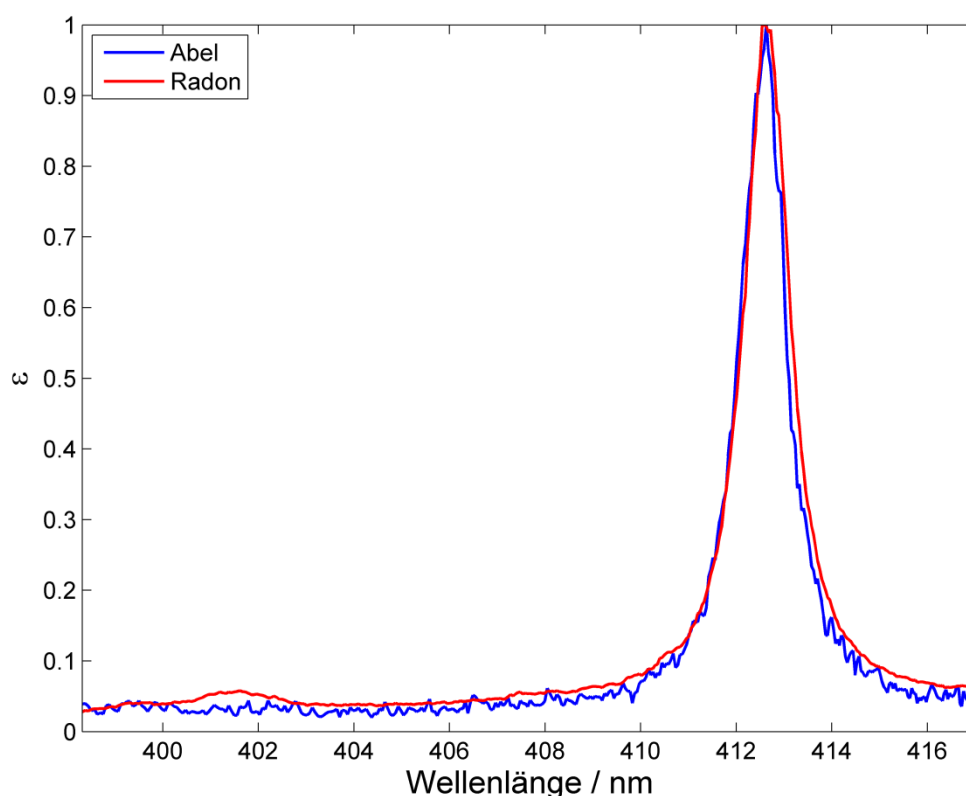


Abbildung 4-42: Vergleich von Emissivitätsspektren aus dem Plasmazentrum nach 500 ns, die mit Abelinversion und Radon Inversion gewonnen wurden.

Da die Inversion für jede Wellenlänge unabhängig durchgeführt wird, spiegeln sich Unsicherheiten der Rekonstruktion im Rauschen der gewonnenen Spektren wieder. Für den zentralen Punkt im Plasma, der in der angenommenen Symmetrieachse der Abel-inversion liegt, wurde für die Abel-inversion eine hohe Unsicherheit für die Emissivität beobachtet. Vergleicht man die in Abbildung 4-42 dargestellten, mit Abel-inversion und Radon Inversion rekonstruierten, Spektren im Plasmazentrum, zeigt sich, dass die Spektren der Radon Inversion weniger Rauschen aufweisen. Dies lässt im Umkehrschluss auf eine geringere Unsicherheit der Rekonstruktion schließen.

Erklären lässt sich dies damit, dass bei der Radon Inversion alle Beobachtungen aus unterschiedlichen Winkeln in die Rekonstruktion einbezogen werden und hierdurch, unabhängig von der präziseren Rekonstruktion, auch eine günstigere Statistik mit einer Verbesserung des Signal-Rausch Verhältnisses um den Faktor $\sqrt{37}$, der sich aus der Mehrfachmessung in 37 Winkeleinstellungen ergibt, vorliegt¹⁰⁸. Beim Vergleich ist zu beachten, dass die die Position des Plasmazentrums bei Abel invertierten Daten bindend

vorgegeben ist, bei Radon invertierten Daten aber willkürlich gewählt werden muss. Deshalb können sich die verglichenen Spektren qualitativ unterscheiden, was die Gegenwart von N(I) 401.1 nm im Radon invertierten Spektrum von Abbildung 4-42 erklärt.

Weitere Beobachtungen in Abbildung 4-41 sind, dass nach 500 ns die Emission der ionischen Spezies N(II) abnimmt, während die Emission der atomaren Spezies N(I) 401.1 nm aufgrund der Rekombination von Elektronen und Ionen und einer generellen Abkühlung des Plasmas zunimmt. Nach 800 ns ist die Emission von N(II) nahezu vollständig verschwunden, während die von Si(II) noch immer sehr stark ausgeprägt ist. Das kann mit dem großen Unterschied in der ersten Ionisierungsenergie der beiden Elemente (14.5 eV für N, 8.2 eV für Si) erklärt werden, da die thermische Energie des Plasmas zu diesem Zeitpunkt sehr gering ist (~ 1.7 eV bei 20000 K).

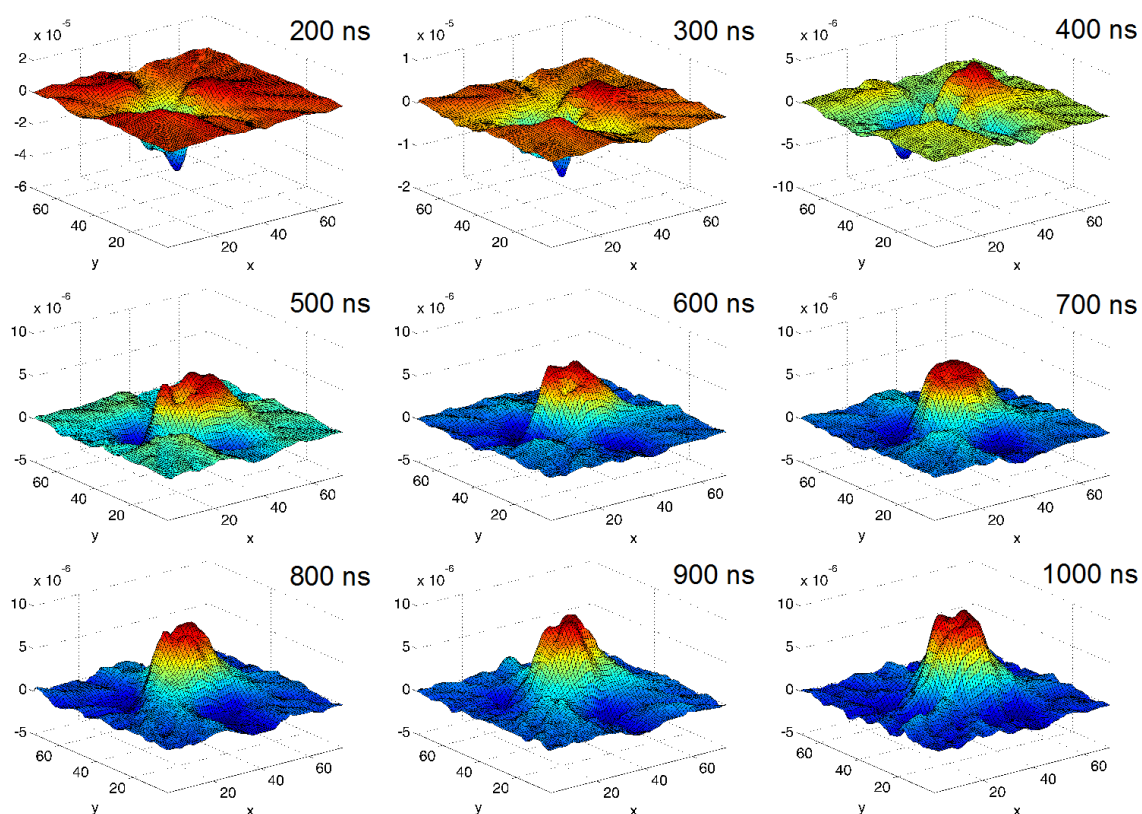


Abbildung 4-43: Die Differenz der Emissivität von N(I) 401.1 nm und N(II) 399.5 nm zu unterschiedlichen Zeiten nach Entstehung des Plasmas ist ein Indikator für einen Temperaturgradienten von hoher Temperatur im Zentrum hin zu niedriger Temperatur am Rand.

In Abbildung 4-43 ist die Differenz der Emissivität von N(I) 401.1 nm und N(II) 399.5 nm abgebildet. Sie zeigt, dass die Emissivität der ionischen Spezies mit zunehmender Zeit nach Entstehung des Plasmas abnimmt. Das deutet auf eine geringere Anzahl ionischer Spezies zu späteren Zeitpunkten in der Plasmaentwicklung hin. Der Unterschied in der Emissivitätsverteilung von ionischen und atomaren Spezies deutet auf einen deutlichen Temperaturgradienten von hoher Temperatur im Zentrum mit stärkerer Ionisierung zu niedriger Temperatur am Plasmarand mit geringer Ionisierung hin. Gleichzeitig kann eine generelle Abkühlung des Plasmas angenommen werden, da zu späteren Zeiten keine ionischen Spezies mehr beobachtet werden können.

4.3.3 Tomographische Untersuchung orthogonaler Doppelpulsplasmen

Das orthogonale Doppelpulsplasma kann wegen seiner inhärenten Asymmetrie nicht mit der Abelinversion untersucht werden. Mit der Radon Inversion ist es erstmalig möglich, dieses Plasma experimentell zu untersuchen. Für die Durchführung wurde der in Abbildung 4-38 gezeigte und in Abschnitt 4.3.2 beschriebene Aufbau verwendet. Die Probe war erneut ein Siliciumwafer. Zur Erzeugung des Doppelpulses wurde zusätzlich der Laser verwendet, der parallel zur Probenoberfläche verlief. Dabei handelt es sich um einen Nd:YAG (Laser Photonics, 1064 nm, 170 mJ, 10 ns Pulsdauer), der horizontal 1 mm oberhalb der Probenoberfläche in der Luft fokussiert wurde. Das Plasma wurde im so genannten Prespark Modus (vgl. Abschnitt 2.6) erzeugt. Die beiden Laser wurden so ausgerichtet, dass das senkrechte, zweite Plasma, welches auf der Probe gezündet wird, in das Zentrum des ersten Plasmas expandiert. Im Folgenden werden die beiden Plasmen entsprechend als Luftplasma und Probenplasma bezeichnet. Die Laserpulse waren um 1 μ s voneinander getrennt und es wurde der Spektralbereich von 395-415 nm untersucht, in dem u.a. die repräsentativen Linien Si(II) 412.8 nm und N(II) 399.5 nm liegen. Es wurden Messungen 0, 100, 200 und 300 ns nach Zünden des zweiten Plasmas durchgeführt. Die beobachteten zweidimensionalen Emissivitätsprofile wurden mit Berechnungen verglichen, die mit einer zweidimensionalen Variante des eindimensionalen^{47, 56, 150, 151} Plasmamodells aus Abschnitt 4.1^{47, 56, 150, 151} erzeugt wurden. Dieses Modell basiert auf den gleichen physikalischen Eigenschaften, ermöglicht jedoch die asymmetrische Ausbreitung des Plasmas in zwei Dimensionen.

Das Luftplasma wurde simuliert, indem ein elliptisches Plasma bestehend aus Argon angenommen wurde. In diesem Plasma wurde dann ein symmetrisches Plasma bestehend aus Atomen und Ionen von Si simuliert.

Allgemeine Symmetriebetrachtung

Das orthogonale Doppelpulsplasma ist aufgrund der Art, wie das Plasma erzeugt wird, nicht axial symmetrisch. In Abbildung 4-44 sind in Anlehnung an Abbildung 2-3 die Querschnitte eines solchen Plasmas dargestellt. Im ersten Bild ist die Seitenansicht zu sehen. Das rote Rechteck steht für einen Ausschnitt, welcher mittels Abelinversion oder Radontransformation untersucht wird. Aus diesem Blickwinkel ist die Asymmetrie nicht erkennbar. Im zweiten Bild ist der im ersten Bild ausgewählte Ausschnitt dargestellt, wie er aus der Richtung des 2. Lasers (des Ablationslasers) aussieht. Hier ist die Asymmetrie deutlich zu erkennen.

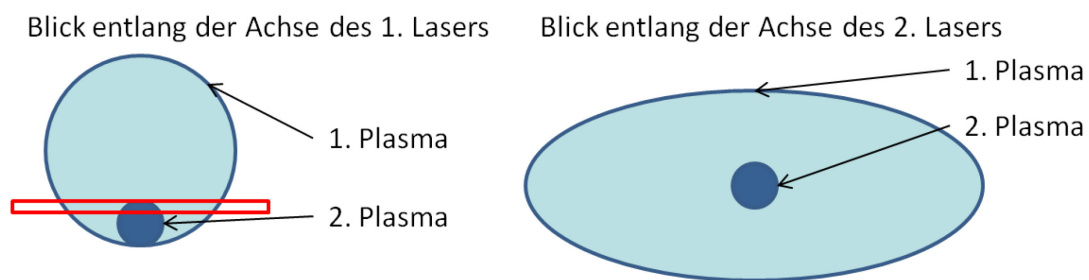


Abbildung 4-44: Schematische Darstellung der Plasmenform beim orthogonalen Doppelpulsplasma im Prespark-Modus (Abschnitt 2.6.2) entlang unterschiedlicher Blickrichtungen. Die rote Markierung zeigt die Ausrichtung einer Schnittebene, wie sie mit Abelinversion oder Radontransformation untersucht werden würde.

In Abbildung 4-45 ist die Ausbreitung eines orthogonalen Doppelpulsplasmas entlang der Sichtachse des linken Bildes in Abbildung 4-44 experimentell gezeigt. Für dieses Beispiel wurde ein IPD von 350 ns gewählt, weil nach dieser Zeit das Luftplasma gerade die Oberfläche berührt. Im ersten Bild ist der Moment zu sehen, in dem das zweite Plasma gezündet wird. Rechts daneben ist noch die Emission des ersten Plasmas zu sehen. Nur 40 ns später, im zweiten Bild, können zwei intensive Zentren beobachtet werden. Die Expansion des Probenplasmas in die vom ersten Plasma gebildete Kavität (Abschnitt 2.6) hält weiter an und wie bei den kollinearen Doppelpulsplasmen in Abbildung 4-26 erreicht die Schockwelle den Bereich erhöhter Dichte am Rand der Kavität, bevor sich die ablatierte Masse anschließend von dort gleichmäßig im restlichen Volumen ausbreitet. In diesen Aufnahmen ist nicht zu beobachten, wie die Ausbreitung

entlang der länglichen Achse des Luftplasmas erfolgt. Um Bilder entlang der Ebene aus dem rechten Bild in Abbildung 4-44 und damit über die Ausbreitung entlang der länglichen Achse des Luftplasmas zu erhalten, ist die Radontransformation notwendig. Dies wird im Folgenden anhand des orthogonalen Doppelpulsplasmas eines Siliciumwafers in Luft vorgestellt.

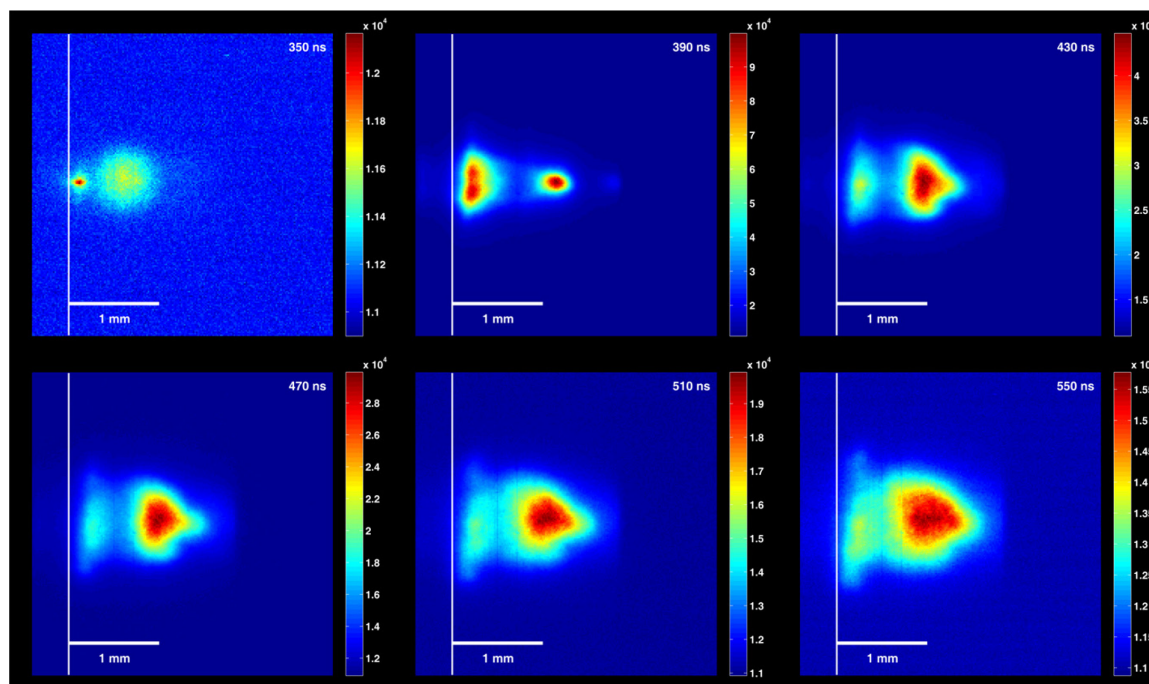


Abbildung 4-45: Experimentelle Visualisierung der Expansion eines Probenplasmas in das Luftplasma bei orthogonalen Doppelpulsplasmen im Prespark Modus mit einem IPD von 350 ns. Im ersten Bild ist noch die Emission des Luftplasmas zu erkennen (Blickrichtung entlang des ersten Laserstrahls entsprechend dem linken Bild in Abbildung 4-44) während das Probenplasma gerade gebildet wird. Anschließend kann eine sehr schnelle Expansion des Probenplasmas innerhalb der ersten 80 ns bis zum Rand des ersten Plasmas beobachtet werden, bevor es sich auf das ganze Volumen des ersten Plasmas ausbreitet.

Einfluss des IPD auf den Beginn der Plasmaexpansion

Führt man die Rekonstruktion an einem Plasma kurz nach der Initiierung (50 ns) durch, wird die Bildung des zweiten Plasmas nicht von der Form des ersten Plasmas beeinflusst, da sich zu Beginn die vorherrschenden Druck- und Dichtegradienten im Inneren des ersten Plasmas nicht auf den Ablationsvorgang auswirken⁵¹. Ein solches Verhalten wurde in der Literatur bereits für kollineare Doppelpulse beobachtet¹⁴⁶. Ob dies auch für orthogonale Doppelpulsplasmen gilt, bei denen unterschiedlich starke Druck- und Dichtegradienten entlang unterschiedlicher Ausbreitungsrichtungen vorliegen, wurde für mehrere Interpulsdelay (IPDs) (0 ns entspricht gleichzeitiger Zündung, 500 und 1000 ns) bei Beobachtung in 0. Ordnung untersucht.

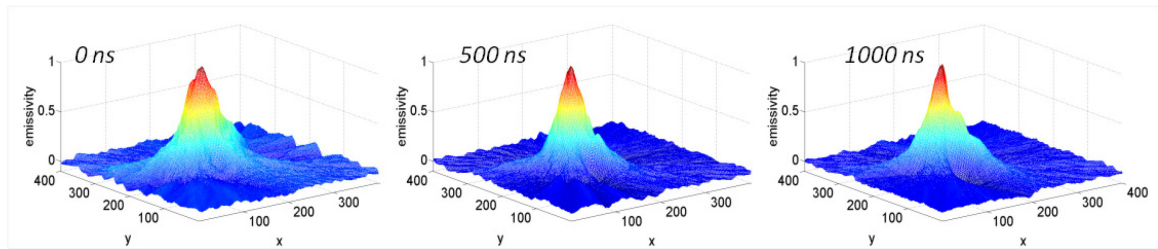


Abbildung 4-46: Emissivitätsprofil des orthogonalen Doppelpulsplasmas im Prespark Modus 50 ns nach der Bildung des zweiten Plasmas. 0 ns entspricht dem Fall, in dem beide Laser gleichzeitig ausgelöst werden. Bei 500 bzw. 1000 ns wird das Probenplasma entsprechend verzögert initiiert. Unabhängig vom IPD ist das zweite Plasma kurz nach seiner Bildung axial symmetrisch.

In Abbildung 4-46 ist zu sehen, dass das Plasma für alle IPDs anfänglich axial symmetrisch ist. Die hier gezeigten experimentellen Beobachtungen bestätigen, dass bei Simulationen orthogonaler Plasmen als Ausgangsform von einem symmetrischen Plasma in einem asymmetrischen Plasma ausgegangen werden kann. Die korrekte Annahme der Anfangsbedingungen kann entscheidend für den Erfolg einer Plasmasimulation sein⁵⁵. Diese Daten bilden somit den Grundstein für zukünftige Modellierungsansätze. Die weiteren Untersuchungen wurden mit 1000 ns IPD durchgeführt.

Expansion des Probenplasmas im Luftplasma

Bei Doppelpulsplasmen in der gewählten Geometrie stellt das vom ersten Laser erzeugte Plasma eine Kavität verminderten Drucks dar, in welche sich das zweite Plasma ausbreitet. Deshalb kann davon ausgegangen werden, dass auch das zweite Plasma nach seiner symmetrischen Bildung asymmetrisch expandieren wird. Das sollte unter Verwendung von Weißlicht experimentell und theoretisch untersucht werden.

Abbildung 4-47 zeigt die Ausbreitung des Plasmas nach dem zweiten Laserpuls. Die Ausbreitung erfolgt gerichtet entlang der Längsachse des ellipsoiden ersten Plasmas. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass sich im ersten Plasma ein verminderter Druck eingestellt hat. Dieser steigt entlang der kürzeren Achse schneller an als entlang der langen. Die Druckwelle des zweiten Plasmas breitet sich bevorzugt in der Richtung des geringeren Druckanstiegs aus.

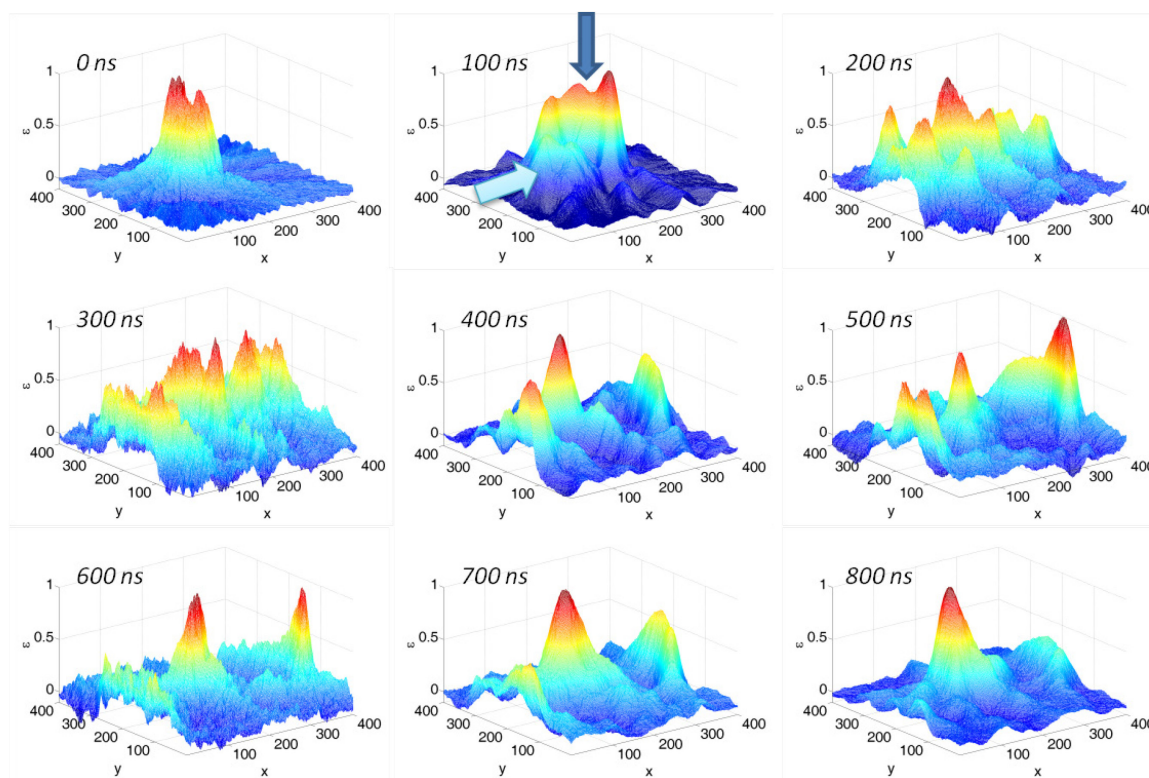


Abbildung 4-47: Emissivitäten des orthogonalen Doppelpulsplasmas zu unterschiedlichen Zeiten nach Initiierung des zweiten Plasmas. Die Richtung der eintreffenden Laserstrahlen sind mit Pfeilen veranschaulicht.

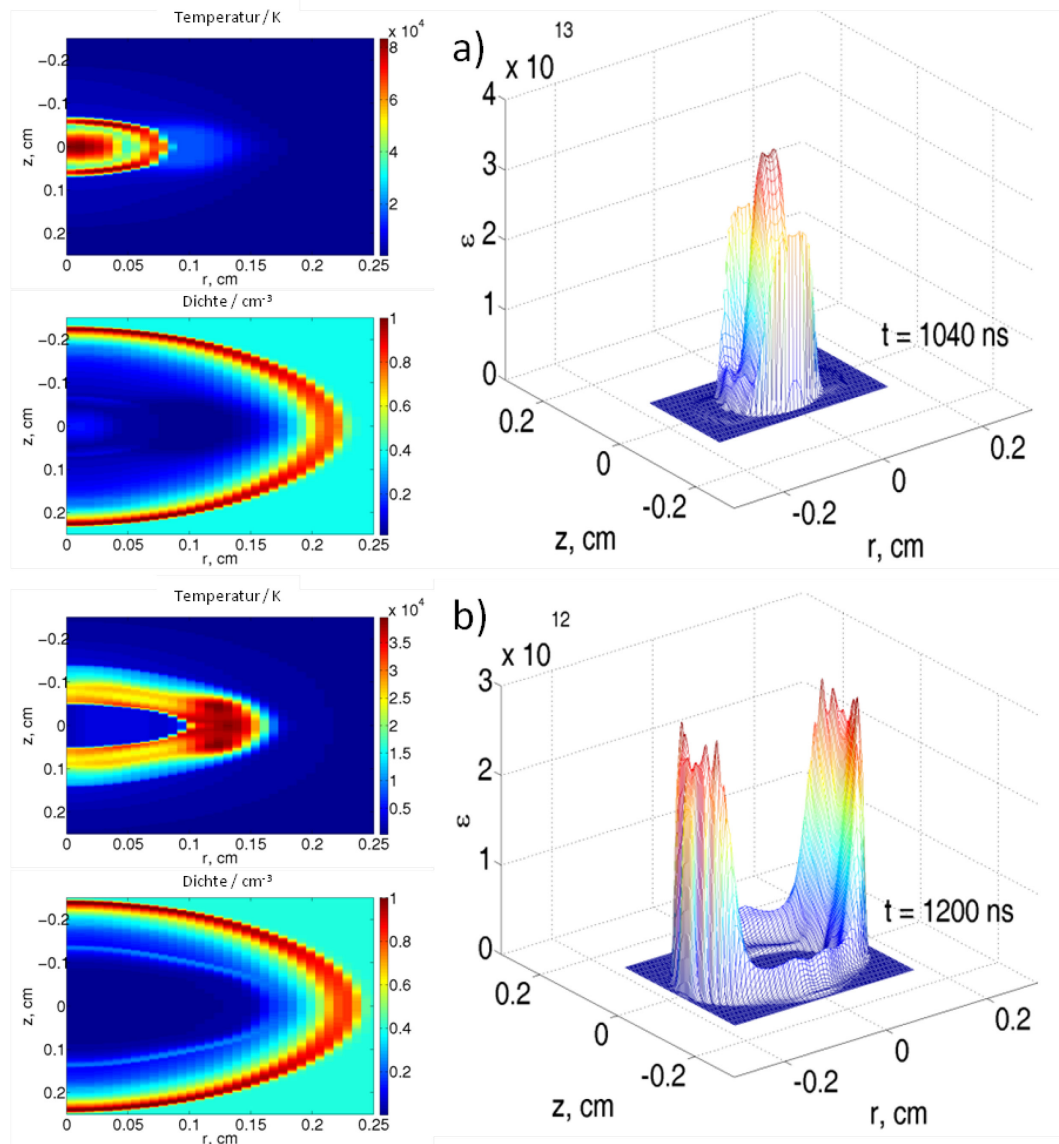


Abbildung 4-48: Simulationen der Expansion des zweiten Plasmas im Ersten. Es sind die Temperatur, die Elektronendichte und die Emissivität 40 ns (a) und 200 ns (b) nach Initiierung des zweiten Plasmas dargestellt.

Simulationen an einem 2D Plasma bestätigen diesen Verlauf qualitativ (Abbildung 4-48). Das Luftplasma, welches zur Vereinfachung als Ar-Plasma simuliert wurde, hatte als Ausgangsparameter zur Zeit $t = 0$ die Form einer Ellipse mit dem kurzen Radius $r = 0.2 \text{ mm}$ und der langen Achse $z = 0.6 \text{ mm}$. Die anfängliche Dichte war identisch mit der Dichte der Atmosphäre ($2.6 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). Nachdem sich das Plasma $1 \mu\text{s}$ lang ausbreiten konnte, wurde in seinem Zentrum ein kugelförmiges Plasma mit 0.3 mm Radius und einer Masse von $0.3 \mu\text{g Si}$, welche gleichmäßig im Plasma verteilt war, erzeugt. Die Anfangsenergie dieses Plasmas betrug 20 mJ (30 % der Energie des zweiten

Lasers). Zur Simulation der Weißlichtemission wurden die stärksten Linien von Si und Ar im Bereich von 230-260 nm, Bremsstrahlung und Kontinuumsemission überlagert.

Abbildung 4-48 zeigt, dass sich anfänglich eine Schockwelle entlang der kurzen Plasmaachse ausbreitet. Diese kann aufgrund der Zeitauflösung des Experiments dort nicht detektiert werden, da sie schon nach ~ 100 ns abgeklungen ist. Anschließend wird eine Schockwelle in der langen Plasmaachse sichtbar. Dies ist die Schockwelle, welche man auch im Experiment beobachten kann. Nach ~ 1 μ s ist diese Schockwelle sowohl im Experiment als auch in der Simulation abgeklungen. Das Fehlen des Emissionspeaks im Plasmazentrum, welcher im Experiment beobachtet wird, kann damit erklärt werden, dass das verwendete Plasmamodell keinen Zustrom von Probenmaterial im Plasmazentrum simulieren kann. Außerdem fehlt im Modell eine Probenoberfläche von der eine Reflexion der Schockwelle erfolgen kann. Diese könnte erst mit einem 3D Modell simuliert werden.

Speziesverteilungen im expandierenden orthogonalen Doppelpulsplasma

Um zu zeigen, worin sich die inneren und äußeren Emissivitätsmaxima unterscheiden, wurde die Messung noch einmal spektral aufgelöst durchgeführt. Hierfür wurde der gleiche Spektralbereich, 395-415 nm, wie für die Untersuchungen am Einzelpuls verwendet. Stellvertretend für die Atmosphäre bzw. für die Probe werden die Linien von N(II) 399.5 nm und Si(II) 412.8 nm dargestellt. Eine Übersicht der Ergebnisse nach unterschiedlichen Zeiten nach der Initiierung des zweiten Plasmas sind in Abbildung 4-49 gezeigt.

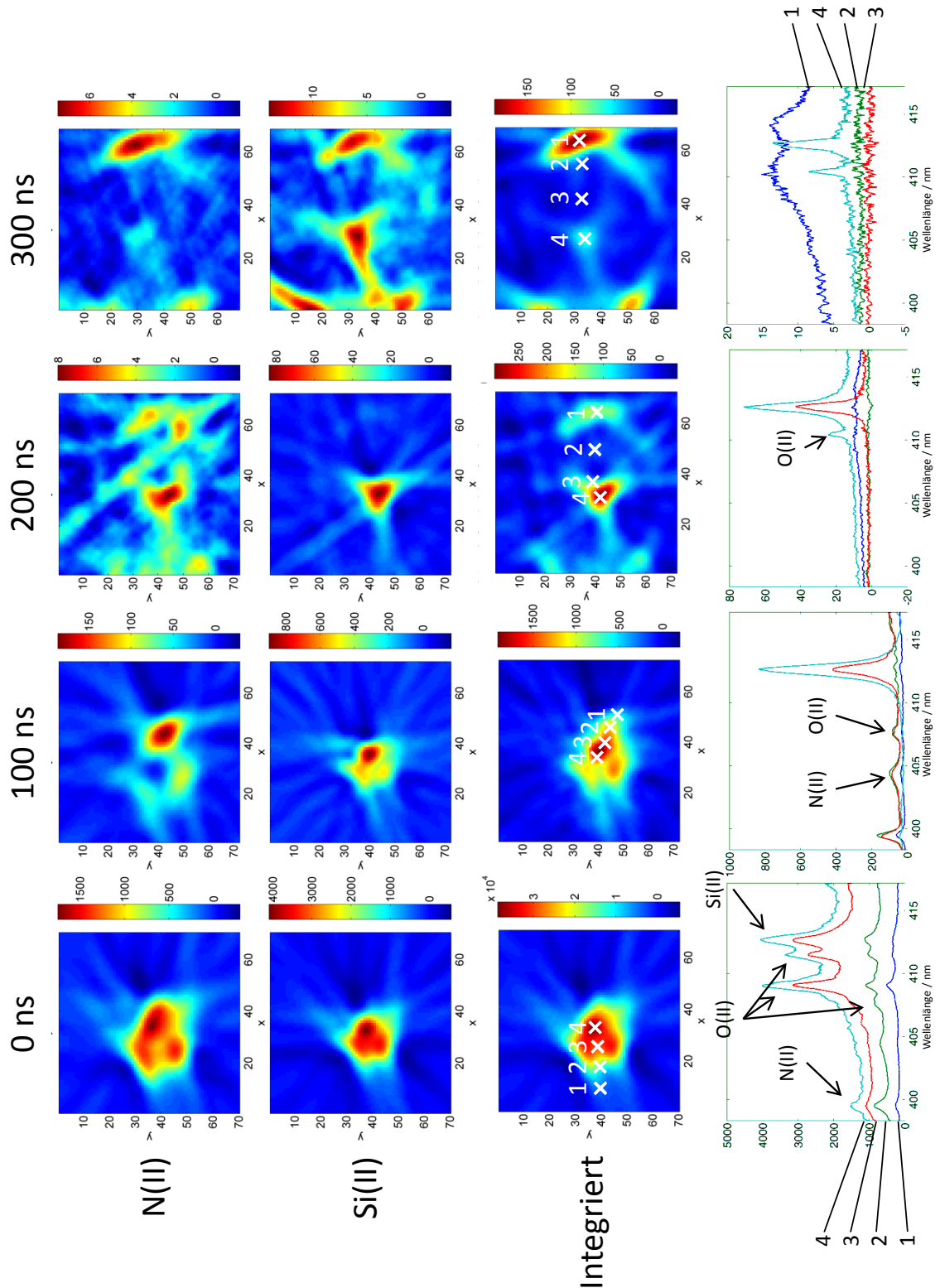


Abbildung 4-49: Emissivitätsprofile eines orthogonalen Doppelpulsplasmas im Prespark Modus. Zuerst wird ein Plasma in der Luft 1 mm oberhalb der Oberfläche erzeugt, danach auf der Probe. Der zeitliche Abstand betrug 1 μ s. Die im Bild dargestellten Zeiten sind relativ zum zweiten Leaserpuls angegeben. Die Emissivitäten wurden bei N(II) 399.5 nm und Si(II) 412.8 nm bzw. integriert über den gesamten beobachteten Spektralbereich von 395-415 nm dargestellt. Die Spektren in der vierten Reihe entstammen den Punkten, welche in den Bildern der 3. Reihe von außen nach innen markiert sind.

Die Dauer einer Messung betrug 50 ns. Die integrierte Darstellung in Reihe 3 zeigt die spektral integrierte Emissivität über den beobachteten Spektralbereich nach der spektral aufgelösten Rekonstruktion. Im Gegensatz zu den Einzelpulsmessungen fällt die beobachtbare Emissivität trotz der anfänglich hohen Werte schon nach 300 ns stark ab, was mit einer Verdünnung aufgrund der Expansion in eine Umgebung mit reduziertem Druck erklärt werden kann¹⁵². Eine Auswertung der gezeigten Emissionsprofile kann aufgrund der Überlagerung von Kontinuumsmission und Spektrallinien nur in Kombination mit der Betrachtung einzelner Spektren an unterschiedlichen Punkten erfolgen, von denen eine Auswahl repräsentativer Punkte in der vierten Reihe dargestellt ist.

Bei 0 ns kann man das noch nahezu ungestörte längliche Luftplasma erkennen, welches vom ersten Laser erzeugt wurde. Darin befindet sich allerdings bereits ein Bereich, bei welchem Emission im Bereich der Si(II) 412.8 nm Linie zu sehen ist. Diese Überschneidung kann mit der Zeitauflösung von 50 ns erklärt werden. Die Emissivität zu jedem Zeitpunkt zwischen 0-50 ns ist in diesen Bildern enthalten. Betrachtet man die Spektren in unterschiedlichen Bereichen des Plasmas in diesem Zeitraum, ist deutlich zu erkennen, dass die Spektren an allen Punkten von Emissionslinien der Elemente der Umgebungsluft dominiert werden. Außer Stickstoff können auch Linien von Sauerstoff identifiziert werden.

Nach 100 ns hat das Probenplasma vollständig den beobachteten Ausschnitt erreicht. Es ist deutlich zu sehen, wie der Stickstoff des Luftplasmas vom Silizium der Probe verdrängt wurde. An der Stelle, an welcher die Emission bei N(II) 399.5 nm ein Minimum aufweist, befindet sich ein Maximum an Si(II) 412.8 nm Emission. Das spiegelt sich auch in den Spektren wieder. Das blaue Spektrum (1), welches am äußeren Rand aufgenommen wurde, zeigt keine Emission für Silizium, aber Linien von Stickstoff. Das grüne Spektrum (2) wurde in dem Bereich aufgenommen, wo das Emissivitätsprofil von Stickstoff hohe Emissivitäten aufwies. Es ist deutlich zu erkennen, dass an dieser Stelle alle Linien der Atmosphärenelemente zu erkennen sind, jedoch weiterhin keine Emission bei Si(II) 412.8 nm vorhanden ist. Das rote Spektrum (3) entstammt dem Übergangsbereich, an welchem sich die Emissivitätsprofile von Stickstoff und Silizium überlagern. Das Spektrum weist Linien aller Elemente auf. Hier findet eine Durchmischung der

Komponenten beider Plasmen statt. Die Profile bestätigen, dass das Plasma keinerlei Symmetrie besitzt, wodurch eine Untersuchung mittels Abelinversion ausgeschlossen ist.

Ab 200 ns treten neue Effekte auf, welche eine korrekte Interpretation der Emissionsprofile ohne Betrachtung der Einzelspektren unmöglich machen. Die Emissivität bei 399.5 nm ist über den gesamten Bereich des Plasmas verteilt, während die Emission von Si(II) 412.8 nm weiterhin im Zentrum lokalisiert ist. Eine Erklärung für diese Beobachtungen liefern die lokalen Spektren. Die Spektrallinie von Stickstoff ist gänzlich verschwunden. Die an dieser Wellenlänge beobachtete, weiterhin strukturierte Emission entstammt einer schwachen Kontinuumsmission, welche nur am äußeren Rand, in einer sich ausbreitenden Schockwelle, und im Zentrum des Plasmas beobachtet werden kann. Im Plasmazentrum dagegen ist weiterhin elementspezifische Emission von Silizium beobachtbar. Außerdem weist das Vorhandensein von O(II) 410.5 nm auf eine Durchmischung der ursprünglich getrennten Plasmen hin.

Nach 300 ns sind diese Vorgänge weiter fortgeschritten. Die Kontinuumsmission am linken und rechten Plasmarand überwiegt nun die Gesamtemission des Plasmas, wie man am integrierten Bild erkennen kann. Die Schockwelle hat sich weiter ausgebreitet und ihre Form verändert. Das kann mit dem hohen Gegendruck erklärt werden, den die Schockfront durch die umgebende Atmosphäre erfährt. Dieser führt zu einer Komprimierung des sich ausbreitenden Plasmas und damit zu einer Erwärmung. Das ist in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen aus den Simulationen, welche bereits in Abbildung 4-48 gezeigt wurden. Im Zentrum des Plasmas ist die Emission nach wie vor elementspezifisch, jedoch inzwischen recht schwach.

Die diskutierten Effekte der spektral aufgelösten Untersuchungen sind in guter Übereinstimmung mit den Beobachtungen in 0. Ordnung, welche in Abbildung 4-47 gezeigt wurden. In beiden Fällen bildet sich im Zentrum und seitlich davon, an den Spitzen des vom ersten Laser erzeugten ellipsoidalen Plasmas, ein Bereich erhöhter Emissivität.

4.3.4 Zusammenfassung

Die Radoninversion hat sich als nützliches Werkzeug der Plasmadiagnostik herausgestellt. Im Gegensatz zur Abelinversion kommt sie ohne Annahmen bezüglich der Symmetrie aus und liefert so vertrauenswürdiger Ergebnisse. Auch die Qualität der erhaltenen Emissivitätsprofile ist vor allem im Zentrum höher als bei der Abelinversion, welche dort große Fehler aufweist. Die Messung ist jedoch mit einem erhöhten Aufwand verbunden. Während für die Abelinversion in der vorgestellten Konfiguration nur eine Messung erforderlich ist, müssen für die inverse Radontransformation Messungen aus vielen unterschiedlichen Winkeln durchgeführt werden. Das erfordert einen sehr robusten drehbaren optischen Aufbau. Als leistungsfähigster Aufbau hat sich der Tomograph mit sich bewegendem Spektrometer und Detektor herausgestellt. Mit diesem Aufbau ist eine detaillierte spektral aufgelöste Untersuchung von laser-induzierten Plasmen jeder gängigen Konfiguration (Einzelpulse und Doppelpulse) möglich. Als Beispiel wurde die eingehende Untersuchung eines Einzelpulsplasmas gezeigt, welches zum Vergleich ebenfalls mit der Abelinversion untersucht wurde. Die Untersuchung mittels Radon Inversion konnte die vorhandene Asymmetrie als eine der Ursachen der hohen Unsicherheit Abel invertierter Emissivitätsprofile vor allem im Plasmazentrum zeigen. Als weiteres Beispiel für die Anwendung des Plasmatomographen wurde erstmalig die Expansion und elementare Durchmischung eines orthogonalen Doppelpulsplasmas im Prespark-Modus gezeigt. Plasmen, welche mit dieser Konfiguration erzeugt wurden, konnten mit den bisherigen Verfahren nicht räumlich aufgelöst untersucht werden, da sie keine Symmetrie aufweisen.

5 Schlussfolgerung und Ausblick

Die Weiterentwicklung von LIBS zu einer absoluten Methode bleibt ein wichtiges Ziel in der aktuellen Forschung. Die Entwicklung von CF-LIBS im Jahr 1999^{13, 85} waren ein wichtiger Schritt in dieser Richtung. Die Genauigkeit von CF-LIBS wurde in der Vergangenheit mehrfach anhand von Referenzproben untersucht. In diesen Arbeiten konnte jedoch nicht untersucht werden, welchen Einfluss verschiedene Faktoren auf das Analysenergebnis haben. Diese Erkenntnisse sind aber für die gezielte Weiterentwicklung bedeutend. Eine solche Untersuchung wurde in dieser Arbeit durchgeführt. Dabei wurde die Abhängigkeit der ermittelten Konzentrationen von der optischen Dichte und der Homogenität des Plasmas anhand von parabolischen und dynamisch über die Plasmaexpansion ermittelten Gradienten der Temperatur und der Dichte mit Hilfe eines theoretischen Plasmamodells untersucht. Dieses hat den Vorteil, dass die im Plasma vorherrschenden Bedingungen exakt vorgegeben werden können. Wie dabei gezeigt werden konnte, ist CF-LIBS in ihrer aktuellen Form bereits geeignet, semiquantitative Messungen zu ermöglichen. Vollständigen, quantitativen Auswertungen stehen jedoch einige typische Eigenschaften des laserinduzierten Plasmas entgegen. Hierzu gehören die Selbstabsorption, die Überlagerung von Spektrallinien und die Inhomogenität des Plasmas. Bei einem neuen Ansatz, in dem viele dieser Eigenschaften mit einbezogen werden können und der in dieser Arbeit untersucht wurde, werden die Spektren im Computer mit einem Plasmamodell angepasst. Für die Entwicklung geeigneter Modelle werden jedoch nähere Kenntnisse über die tatsächliche zeitliche und räumliche Entwicklung des laserinduzierten Plasmas, vor allem die Veränderungen und Verteilungen von Temperatur, Elektronen- und Speziesdichten benötigt.

Für die Untersuchung von räumlichen Veränderungen des Plasmas hat sich bereits die Verwendung der Abelinversion etabliert. Diese ist jedoch auf eine zylindrische Symmetrie des untersuchten Plasmas angewiesen. In dieser Arbeit wurde ein Plasma aus Argon untersucht, da es als homogene Probe angesehen werden kann und die erhaltenen räumlich aufgelösten Spektren axial symmetrisch sind. An den Abel invertierten Spektren dieses Plasmas wurden die traditionellen Methoden zur Bestimmung von Plasmametern, wie der Boltzmann-Plot zur Temperaturbestim-

mung, die Starkverbreiterung zur Bestimmung der Elektronendichte und die Anwendung der Saha-Gleichung zur Bestimmung der Dichte neutraler und ionischer Spezies mit einem Modellansatz^{21, 57} anhand experimenteller Daten verglichen. Diese Methode hat sich als weniger empfindlich gegenüber Kontinuumsemission herausgestellt, welche besonders zu frühen Zeiten der Plasmaentwicklung noch recht stark ist. Die hier erstmals vorgestellte Anwendung des Modells auf Abel invertierte Spektren bietet einige Vorteile gegenüber der direkten Anwendung auf gemessene Intensitäten. Hierdurch kann das Finden von Ausgangsverteilungen und die anschließende Simulation der Plasmaexpansion entfallen. Stattdessen können die Emissivitätsspektren an unterschiedlichen Stellen im Plasma direkt simuliert werden. Dies resultiert in einer deutlichen Zeitersparnis und dem Wegfall möglicher Fehlerquellen.

Doppelpulsplasmen in kollinearer Geometrie gehören ebenfalls zu den Plasmen, welche von ihrer Erzeugungsgeometrie her eine axiale Symmetrie aufweisen. Deshalb werden sie auch mit der Abelinversion untersucht⁹⁴. In der Literatur wurde gezeigt, dass diese Plasmen aber mit fortschreitender Zeit zunehmend unsymmetrisch werden¹⁴⁶. Dies konnte in eigenen Messungen bestätigt werden. Gleichzeitig ergab die Plasmadiagnostik an Abel invertierten Spektren solcher Plasmen vergleichbare räumliche Strukturen im Temperaturprofil, wie sie in der Literatur gefunden wurden. Dies führte zu der Frage, ob die Abelinversion tatsächlich das geeignete Mittel zur Inversion solcher Spektren ist. Um diese Frage zu klären, wurde die Radoninversion herangezogen, die eine Verallgemeinerung der Abelinversion ist. Dabei können durch viele Beobachtungen aus unterschiedlichen Blickwinkeln Strukturen asymmetrischer Plasmen untersucht werden. Um diese Technik erstmals in der Plasmadiagnostik von laserinduzierten Plasmen durchführen zu können, wurden ausführliche Untersuchungen mit verschiedenen Versuchsanordnungen durchgeführt. Mit den dabei sowohl experimentell als auch theoretisch gefundenen Anforderungen wurde der erste Tomograph für die Untersuchung asymmetrischer laserinduzierter Plasmen entwickelt. Mit diesem Tomographen, bei dem sich die gesamte Messanordnung um das Plasma bewegt, konnte erstmals eine plasmadiagnostische Untersuchung an laserinduzierten Plasmen ohne zylindrische Symmetrie durchgeführt werden. Hierfür eignet sich besonders das Doppelpulsplasma mit orthogonaler Geometrie, da es vielfach verwendet wird und

bisher nicht räumlich aufgelöst über die Emissivität untersucht werden konnte. Es konnten bisher nicht untersuchte Effekte der Plasmaausdehnung gezeigt und mit anschließenden Modellrechnungen bestätigt werden. Außerdem konnte mit dem neuen Tomographen eine Untersuchung der praktischen Fehlerquellen der Abel inversion an Einzelpulsp拉斯men durchgeführt werden. Dabei wurde gezeigt, dass selbst das Einzelpulsp拉斯ma auf einem Siliciumwafer eine leichte Asymmetrie besitzt, welche zu den häufig beobachteten Unsicherheiten der Abel inversion im Plasmazentrum und am Plasmarand führt.

Mit der erstmaligen Anwendung der Radontransformation auf laserinduzierte Plasmen wurde ein neuartiges Werkzeug zur 3D-Plasmadiagnostik entwickelt. Damit ist es möglich realistische Profile von Plasmen zu erstellen und auch orthogonale Doppelpulsp拉斯men zu untersuchen, die einer Untersuchung aufgrund der Asymmetrie bisher nicht zugänglich waren. Es ist bekannt, dass die Stöchiometrie im Plasma nicht immer der Stöchiometrie der Probe entspricht²⁷. Anhand der dreidimensionalen, orts aufgelösten Informationen kann eine präzisere Untersuchung des Verteilungsverhaltens im laserinduzierten Plasma durchgeführt werden. Mit diesem Wissen können Konzentrationen mittels LIBS genauer bestimmt werden, da Bereiche des Plasmas, welche keine für die Quantifizierung nützlichen Informationen liefern, ausgeblendet werden können. Zudem leisten die dreidimensional orts aufgelösten Informationen einen wichtigen Beitrag zur Weiterentwicklung von Plasmamodellen, durch die eine kalibrationsfreie Analytik mittels LIBS möglich werden könnte.

6 Anhang

6.1 Tabellen verwendeter Linien und Parameter

Tabelle 6-1: Linien, welche für die CF-LIBS Evaluierung in Abhängigkeit von der optischen Dichte verwendet wurden. Sie wurden aus der Kurucz Datenbank¹³⁴ am 16.11.2009 heruntergeladen. Die Selektion nach optischer Dichte erfolgte immer aus der gesamten Datenbank.

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| FeI | 220.035 | 704 | 46137 | 0.002 | 5 | 7 |
| FeI | 220.039 | 978 | 46410 | 0.195 | 1 | 3 |
| FeI | 220.072 | 888 | 46314 | 0.034 | 3 | 5 |
| FeI | 220.112 | 416 | 45833 | 0.001 | 7 | 9 |
| FeI | 221.124 | 704 | 45913 | 0.001 | 5 | 7 |
| FeI | 222.276 | 11976 | 56951 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 222.817 | 416 | 45282 | 0.001 | 7 | 5 |
| FeI | 222.907 | 704 | 45552 | 0.001 | 5 | 3 |
| FeI | 223.121 | 416 | 45221 | 0.002 | 7 | 7 |
| FeI | 223.443 | 12969 | 57709 | 0.001 | 5 | 5 |
| FeI | 224.063 | 11976 | 56593 | 0.004 | 9 | 9 |
| FeI | 224.184 | 7377 | 51969 | 0.001 | 9 | 7 |
| FeI | 224.257 | 704 | 45282 | 0.002 | 5 | 5 |
| FeI | 224.278 | 978 | 45552 | 0.001 | 1 | 3 |
| FeI | 224.565 | 704 | 45221 | 0.002 | 5 | 7 |
| FeI | 224.886 | 6928 | 51381 | 0.01 | 11 | 9 |
| FeI | 224.917 | 11976 | 56423 | 0.003 | 9 | 9 |
| FeI | 225.079 | 0 | 44415 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 225.187 | 888 | 45282 | 0.003 | 3 | 5 |
| FeI | 225.276 | 6928 | 51305 | 0.032 | 11 | 9 |
| FeI | 225.37 | 8155 | 52512 | 0.001 | 3 | 3 |
| FeI | 225.586 | 7377 | 51692 | 0.008 | 9 | 7 |
| FeI | 225.607 | 7986 | 52297 | 0.001 | 5 | 5 |
| FeI | 225.707 | 7377 | 51668 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 225.928 | 416 | 44664 | 0.001 | 7 | 5 |
| FeI | 225.951 | 0 | 44244 | 0.007 | 9 | 11 |
| FeI | 225.958 | 7377 | 51619 | 0.008 | 9 | 7 |
| FeI | 226.06 | 12561 | 56783 | 0.006 | 7 | 7 |
| FeI | 226.089 | 7728 | 51945 | 0.004 | 7 | 5 |
| FeI | 226.439 | 6928 | 51077 | 0.005 | 11 | 9 |
| FeI | 226.505 | 416 | 44551 | 0.002 | 7 | 7 |
| FeI | 226.56 | 7986 | 52111 | 0.001 | 5 | 3 |
| FeI | 226.691 | 7728 | 51827 | 0.014 | 7 | 5 |
| FeI | 226.709 | 416 | 44512 | 0.004 | 7 | 5 |
| FeI | 226.747 | 6928 | 51017 | 0.031 | 11 | 11 |
| FeI | 226.91 | 704 | 44761 | 0.006 | 5 | 3 |
| FeI | 227.027 | 7728 | 51762 | 0.006 | 7 | 5 |
| FeI | 227.178 | 7377 | 51381 | 0.017 | 9 | 9 |
| FeI | 227.207 | 416 | 44415 | 0.004 | 7 | 9 |
| FeI | 227.282 | 7377 | 51361 | 0.025 | 9 | 7 |
| FeI | 227.409 | 7986 | 51946 | 0.013 | 5 | 3 |
| FeI | 227.414 | 7986 | 51945 | 0.001 | 5 | 5 |
| FeI | 227.431 | 8155 | 52111 | 0.001 | 3 | 3 |
| FeI | 227.519 | 888 | 44827 | 0.009 | 3 | 1 |
| FeI | 227.56 | 11976 | 55907 | 0.001 | 9 | 11 |
| FeI | 227.576 | 7377 | 51305 | 0.013 | 9 | 9 |
| FeI | 227.603 | 0 | 43923 | 0.01 | 9 | 7 |
| FeI | 227.71 | 7728 | 51630 | 2.065 | 7 | 5 |
| FeI | 227.767 | 7728 | 51619 | 0.013 | 7 | 7 |
| FeI | 227.771 | 12969 | 56859 | 0.004 | 5 | 5 |
| FeI | 227.878 | 416 | 44285 | 0.003 | 7 | 5 |
| FeI | 227.994 | 704 | 44551 | 0.003 | 5 | 7 |
| FeI | 228.021 | 7986 | 51828 | 0.016 | 5 | 3 |
| FeI | 228.023 | 7986 | 51827 | 0.009 | 5 | 5 |
| FeI | 228.199 | 704 | 44512 | 0.004 | 5 | 5 |

Tabellen verwendeter Linien und Parameter

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| FeI | 228.286 | 8155 | 51946 | 0.012 | 3 | 3 |
| FeI | 228.309 | 8155 | 51942 | 0.02 | 3 | 1 |
| FeI | 228.33 | 978 | 44761 | 0.038 | 1 | 3 |
| FeI | 228.364 | 7986 | 51762 | 0.007 | 5 | 5 |
| FeI | 228.366 | 888 | 44664 | 0.019 | 3 | 5 |
| FeI | 228.409 | 416 | 44184 | 0.007 | 7 | 5 |
| FeI | 228.5 | 416 | 44166 | 0.003 | 7 | 7 |
| FeI | 228.725 | 704 | 44411 | 0.016 | 5 | 3 |
| FeI | 228.763 | 7377 | 51077 | 0.002 | 9 | 9 |
| FeI | 228.897 | 704 | 44378 | 0.005 | 5 | 3 |
| FeI | 228.903 | 8155 | 51828 | 0.03 | 3 | 3 |
| FeI | 228.905 | 8155 | 51827 | 0.008 | 3 | 5 |
| FeI | 229.007 | 7728 | 51381 | 0.006 | 7 | 9 |
| FeI | 229.055 | 7986 | 51630 | 0.018 | 5 | 5 |
| FeI | 229.078 | 7377 | 51017 | 0.004 | 9 | 11 |
| FeI | 229.112 | 7728 | 51361 | 0.02 | 7 | 7 |
| FeI | 229.248 | 8155 | 51762 | 0.002 | 3 | 5 |
| FeI | 229.252 | 416 | 44023 | 0.004 | 7 | 9 |
| FeI | 229.385 | 704 | 44285 | 0.006 | 5 | 5 |
| FeI | 229.411 | 7728 | 51305 | 0.002 | 7 | 9 |
| FeI | 229.441 | 888 | 44459 | 0.016 | 3 | 1 |
| FeI | 229.554 | 11976 | 55526 | 0.002 | 9 | 11 |
| FeI | 229.779 | 416 | 43923 | 0.018 | 7 | 7 |
| FeI | 229.817 | 0 | 43499 | 0.043 | 9 | 9 |
| FeI | 229.866 | 888 | 44378 | 0.008 | 3 | 3 |
| FeI | 229.922 | 704 | 44184 | 0.004 | 5 | 5 |
| FeI | 229.945 | 8155 | 51630 | 0.004 | 3 | 5 |
| FeI | 230.014 | 704 | 44166 | 0.009 | 5 | 7 |
| FeI | 230.06 | 11976 | 55430 | 0.002 | 9 | 11 |
| FeI | 230.168 | 978 | 44411 | 0.03 | 1 | 3 |
| FeI | 230.342 | 978 | 44378 | 0.022 | 1 | 3 |
| FeI | 230.358 | 888 | 44285 | 0.01 | 3 | 5 |
| FeI | 230.473 | 7986 | 51361 | 0.004 | 5 | 7 |
| FeI | 230.638 | 12561 | 55906 | 0.003 | 7 | 9 |
| FeI | 230.9 | 888 | 44184 | 0.02 | 3 | 5 |
| FeI | 231.31 | 704 | 43923 | 0.016 | 5 | 7 |
| FeI | 232.036 | 416 | 43499 | 0.013 | 7 | 9 |
| FeI | 232.057 | 17727 | 60807 | 0.001 | 5 | 7 |
| FeI | 233.453 | 12969 | 55791 | 0.002 | 5 | 7 |
| FeI | 235.533 | 416 | 42860 | 0.001 | 7 | 5 |
| FeI | 235.619 | 18378 | 60807 | 0.001 | 5 | 7 |
| FeI | 235.916 | 704 | 43079 | 0.001 | 5 | 3 |
| FeI | 237.143 | 704 | 42860 | 0.004 | 5 | 5 |
| FeI | 237.363 | 416 | 42533 | 0.006 | 7 | 7 |
| FeI | 237.452 | 978 | 43079 | 0.074 | 1 | 3 |
| FeI | 237.789 | 11976 | 54018 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 237.983 | 11976 | 53983 | 0.001 | 9 | 11 |
| FeI | 238.184 | 888 | 42860 | 0.008 | 3 | 5 |
| FeI | 238.504 | 11976 | 53892 | 0.001 | 9 | 7 |
| FeI | 238.728 | 11976 | 53852 | 0.001 | 9 | 7 |
| FeI | 238.81 | 11976 | 53838 | 0.013 | 9 | 7 |
| FeI | 238.997 | 704 | 42533 | 0.006 | 5 | 7 |
| FeI | 239.182 | 12561 | 54357 | 0.006 | 7 | 7 |
| FeI | 239.266 | 12561 | 54343 | 0.012 | 7 | 5 |
| FeI | 239.406 | 11976 | 53734 | 0.003 | 9 | 7 |
| FeI | 239.47 | 11976 | 53722 | 0.006 | 9 | 11 |
| FeI | 239.87 | 12561 | 54237 | 0.001 | 7 | 9 |
| FeII | 220.005 | 63273 | 108712 | 0.008 | 6 | 6 |
| FeII | 220.019 | 63273 | 108709 | 0.001 | 6 | 8 |
| FeII | 220.029 | 27620 | 73055 | 0.016 | 6 | 6 |
| FeII | 220.085 | 59663 | 105086 | 0.001 | 4 | 2 |
| FeII | 220.097 | 62945 | 108365 | 0.002 | 8 | 8 |
| FeII | 220.118 | 62690 | 108106 | 0.007 | 6 | 4 |
| FeII | 220.142 | 39013 | 84424 | 0.037 | 4 | 4 |
| FeII | 220.159 | 38859 | 84267 | 0.099 | 6 | 8 |
| FeII | 220.223 | 63465 | 108859 | 0.001 | 4 | 4 |
| FeII | 220.247 | 63273 | 108662 | 0.001 | 6 | 4 |
| FeII | 220.255 | 61513 | 106900 | 0.002 | 10 | 8 |
| FeII | 220.344 | 63273 | 108642 | 0.001 | 6 | 6 |
| FeII | 220.39 | 54276 | 99636 | 0.001 | 6 | 8 |

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Fell | 220.408 | 48039 | 93395 | 0.001 | 6 | 6 |
| Fell | 220.493 | 64286 | 109625 | 0.005 | 8 | 10 |
| Fell | 220.501 | 61587 | 106924 | 0.002 | 12 | 10 |
| Fell | 220.502 | 27315 | 72652 | 0.005 | 8 | 8 |
| Fell | 220.508 | 27315 | 72651 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 220.548 | 42658 | 87986 | 0.001 | 8 | 6 |
| Fell | 220.591 | 65110 | 110428 | 0.001 | 8 | 6 |
| Fell | 220.608 | 39109 | 84424 | 0.29 | 2 | 4 |
| Fell | 220.615 | 39013 | 84327 | 0.192 | 4 | 6 |
| Fell | 220.659 | 21308 | 66613 | 0.006 | 4 | 4 |
| Fell | 220.786 | 62152 | 107430 | 0.002 | 6 | 4 |
| Fell | 220.795 | 62829 | 108106 | 0.001 | 2 | 4 |
| Fell | 220.841 | 38459 | 83726 | 0.135 | 10 | 10 |
| Fell | 220.854 | 63273 | 108538 | 0.001 | 6 | 8 |
| Fell | 220.895 | 62152 | 107408 | 0.005 | 6 | 6 |
| Fell | 220.903 | 38459 | 83714 | 0.087 | 10 | 8 |
| Fell | 220.939 | 63465 | 108712 | 0.005 | 4 | 6 |
| Fell | 220.976 | 20340 | 65580 | 0.039 | 12 | 12 |
| Fell | 221.015 | 64834 | 110066 | 0.003 | 4 | 6 |
| Fell | 221.05 | 47675 | 92899 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 221.1 | 21308 | 66522 | 0.002 | 4 | 6 |
| Fell | 221.109 | 30389 | 75601 | 0.007 | 10 | 8 |
| Fell | 221.112 | 21252 | 66464 | 0.002 | 14 | 12 |
| Fell | 221.123 | 61513 | 106722 | 0.001 | 10 | 10 |
| Fell | 221.159 | 63465 | 108667 | 0.002 | 4 | 2 |
| Fell | 221.178 | 61726 | 106924 | 0.006 | 8 | 10 |
| Fell | 221.184 | 63465 | 108662 | 0.005 | 4 | 4 |
| Fell | 221.201 | 49507 | 94701 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 221.221 | 33501 | 78691 | 0.001 | 8 | 6 |
| Fell | 221.24 | 62245 | 107430 | 0.012 | 4 | 4 |
| Fell | 221.281 | 63465 | 108642 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 221.285 | 59663 | 104840 | 0.003 | 4 | 4 |
| Fell | 221.286 | 64832 | 110008 | 0.003 | 10 | 10 |
| Fell | 221.296 | 61726 | 106900 | 0.012 | 8 | 8 |
| Fell | 221.35 | 62245 | 107408 | 0.002 | 4 | 6 |
| Fell | 221.366 | 21252 | 66412 | 0.033 | 14 | 14 |
| Fell | 221.373 | 21430 | 66589 | 0.003 | 12 | 10 |
| Fell | 221.404 | 38660 | 83812 | 0.107 | 8 | 6 |
| Fell | 221.411 | 30764 | 75915 | 0.01 | 8 | 6 |
| Fell | 221.441 | 15845 | 60989 | 0.001 | 10 | 10 |
| Fell | 221.461 | 61726 | 106867 | 0.004 | 8 | 6 |
| Fell | 221.475 | 60625 | 105763 | 0.001 | 12 | 12 |
| Fell | 221.508 | 38859 | 83990 | 0.117 | 6 | 4 |
| Fell | 221.57 | 39013 | 84132 | 0.109 | 4 | 2 |
| Fell | 221.622 | 63559 | 108667 | 0.006 | 2 | 2 |
| Fell | 221.647 | 63559 | 108662 | 0.006 | 2 | 4 |
| Fell | 221.672 | 59663 | 104761 | 0.003 | 4 | 6 |
| Fell | 221.692 | 59663 | 104757 | 0.002 | 4 | 2 |
| Fell | 221.706 | 21582 | 66672 | 0.002 | 10 | 8 |
| Fell | 221.732 | 62322 | 107408 | 0.006 | 8 | 6 |
| Fell | 221.781 | 59663 | 104739 | 0.002 | 4 | 6 |
| Fell | 221.805 | 61726 | 106797 | 0.002 | 8 | 6 |
| Fell | 221.81 | 64832 | 109902 | 0.003 | 10 | 8 |
| Fell | 221.826 | 38660 | 83726 | 0.173 | 8 | 10 |
| Fell | 221.848 | 60957 | 106019 | 0.002 | 8 | 10 |
| Fell | 221.876 | 60989 | 106046 | 0.002 | 10 | 12 |
| Fell | 221.889 | 38660 | 83714 | 0.001 | 8 | 8 |
| Fell | 221.904 | 62126 | 107176 | 0.002 | 4 | 2 |
| Fell | 221.917 | 62172 | 107220 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 221.95 | 61726 | 106767 | 0.002 | 8 | 8 |
| Fell | 221.97 | 27315 | 72352 | 0.004 | 8 | 8 |
| Fell | 221.989 | 21430 | 66464 | 0.021 | 12 | 12 |
| Fell | 221.998 | 27620 | 72652 | 0.001 | 6 | 8 |
| Fell | 222.038 | 20340 | 65364 | 0.023 | 12 | 12 |
| Fell | 222.043 | 39109 | 84132 | 0.12 | 2 | 2 |
| Fell | 222.051 | 47675 | 92695 | 0.014 | 4 | 6 |
| Fell | 222.117 | 21582 | 66589 | 0.022 | 10 | 10 |
| Fell | 222.172 | 61726 | 106722 | 0.005 | 8 | 10 |
| Fell | 222.245 | 21430 | 66412 | 0.003 | 12 | 14 |
| Fell | 222.267 | 39013 | 83990 | 0.044 | 4 | 4 |

Tabellen verwendeter Linien und Parameter

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Fell | 222.288 | 47675 | 92648 | 0.002 | 4 | 4 |
| Fell | 222.3 | 50076 | 95046 | 0.002 | 4 | 6 |
| Fell | 222.316 | 59663 | 104630 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 222.349 | 21712 | 66672 | 0.026 | 8 | 8 |
| Fell | 222.37 | 60807 | 105763 | 0.008 | 10 | 12 |
| Fell | 222.384 | 38859 | 83812 | 0.019 | 6 | 6 |
| Fell | 222.446 | 61157 | 106098 | 0.017 | 8 | 10 |
| Fell | 222.447 | 21308 | 66249 | 0.021 | 4 | 2 |
| Fell | 222.448 | 62126 | 107066 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 222.46 | 54871 | 99808 | 0.017 | 6 | 8 |
| Fell | 222.465 | 50143 | 95080 | 0.001 | 6 | 8 |
| Fell | 222.523 | 59663 | 104589 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 222.577 | 62152 | 107066 | 0.004 | 6 | 4 |
| Fell | 222.601 | 59663 | 104573 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 222.619 | 59663 | 104569 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 222.627 | 54904 | 99808 | 0.002 | 8 | 8 |
| Fell | 222.655 | 65110 | 110008 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 222.666 | 50143 | 95039 | 0.001 | 6 | 4 |
| Fell | 222.707 | 64041 | 108929 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 222.718 | 25429 | 70315 | 0.004 | 12 | 10 |
| Fell | 222.738 | 21582 | 66464 | 0.003 | 10 | 12 |
| Fell | 222.743 | 39109 | 83990 | 0.134 | 2 | 4 |
| Fell | 222.762 | 21712 | 66589 | 0.003 | 8 | 10 |
| Fell | 222.768 | 61333 | 106209 | 0.003 | 4 | 6 |
| Fell | 222.769 | 60888 | 105763 | 0.001 | 12 | 12 |
| Fell | 222.846 | 48039 | 92899 | 0.003 | 6 | 6 |
| Fell | 222.852 | 62066 | 106924 | 0.006 | 8 | 10 |
| Fell | 222.873 | 38859 | 83714 | 0.168 | 6 | 8 |
| Fell | 222.882 | 54904 | 99757 | 0.029 | 8 | 10 |
| Fell | 222.89 | 62049 | 106900 | 0.001 | 6 | 8 |
| Fell | 222.972 | 62066 | 106900 | 0.022 | 8 | 8 |
| Fell | 222.981 | 63273 | 108106 | 0.003 | 6 | 4 |
| Fell | 223.039 | 62245 | 107066 | 0.002 | 4 | 4 |
| Fell | 223.057 | 62049 | 106867 | 0.005 | 6 | 6 |
| Fell | 223.059 | 62083 | 106900 | 0.001 | 10 | 8 |
| Fell | 223.139 | 62066 | 106867 | 0.012 | 8 | 6 |
| Fell | 223.149 | 39013 | 83812 | 0.138 | 4 | 6 |
| Fell | 223.157 | 62049 | 106847 | 0.001 | 6 | 4 |
| Fell | 223.167 | 21582 | 66377 | 0.001 | 10 | 8 |
| Fell | 223.179 | 64832 | 109625 | 0.021 | 10 | 10 |
| Fell | 223.186 | 65110 | 109902 | 0.02 | 8 | 8 |
| Fell | 223.207 | 16369 | 61157 | 0.007 | 8 | 8 |
| Fell | 223.21 | 62049 | 106836 | 0.004 | 6 | 8 |
| Fell | 223.251 | 47675 | 92453 | 0.001 | 4 | 2 |
| Fell | 223.278 | 60625 | 105399 | 0.002 | 12 | 12 |
| Fell | 223.293 | 21308 | 66078 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 223.313 | 62158 | 106924 | 0.037 | 10 | 10 |
| Fell | 223.32 | 54871 | 99636 | 0.011 | 6 | 8 |
| Fell | 223.392 | 20806 | 65556 | 0.058 | 10 | 10 |
| Fell | 223.399 | 54904 | 99653 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 223.4 | 62152 | 106900 | 0.005 | 6 | 8 |
| Fell | 223.409 | 43239 | 87986 | 0.001 | 6 | 6 |
| Fell | 223.433 | 62158 | 106900 | 0.012 | 10 | 8 |
| Fell | 223.486 | 27620 | 72352 | 0.001 | 6 | 8 |
| Fell | 223.489 | 62066 | 106797 | 0.006 | 8 | 6 |
| Fell | 223.517 | 60402 | 105128 | 0.001 | 6 | 6 |
| Fell | 223.539 | 62126 | 106847 | 0.015 | 4 | 4 |
| Fell | 223.552 | 25805 | 70524 | 0.001 | 10 | 8 |
| Fell | 223.558 | 60807 | 105524 | 0.004 | 10 | 10 |
| Fell | 223.568 | 62152 | 106867 | 0.035 | 6 | 6 |
| Fell | 223.636 | 62066 | 106767 | 0.005 | 8 | 8 |
| Fell | 223.669 | 62152 | 106847 | 0.012 | 6 | 4 |
| Fell | 223.725 | 47675 | 92359 | 0.01 | 4 | 4 |
| Fell | 223.742 | 65931 | 110612 | 0.001 | 8 | 6 |
| Fell | 223.744 | 61975 | 106655 | 0.005 | 4 | 6 |
| Fell | 223.757 | 38459 | 83136 | 0.05 | 10 | 8 |
| Fell | 223.789 | 62126 | 106797 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 223.79 | 33466 | 78137 | 0.01 | 10 | 8 |
| Fell | 223.802 | 64041 | 108709 | 0.004 | 8 | 8 |
| Fell | 223.828 | 60625 | 105289 | 0.148 | 12 | 14 |

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Fell | 223.835 | 61975 | 106637 | 0.004 | 4 | 2 |
| Fell | 223.857 | 61975 | 106632 | 0.007 | 4 | 4 |
| Fell | 223.861 | 62066 | 106722 | 0.002 | 8 | 10 |
| Fell | 223.863 | 48039 | 92695 | 0.136 | 6 | 6 |
| Fell | 223.904 | 38660 | 83308 | 0.09 | 8 | 6 |
| Fell | 223.919 | 62152 | 106797 | 0.009 | 6 | 6 |
| Fell | 223.921 | 65364 | 110008 | 0.001 | 12 | 10 |
| Fell | 223.941 | 63465 | 108106 | 0.002 | 4 | 4 |
| Fell | 223.964 | 33501 | 78137 | 0.003 | 8 | 8 |
| Fell | 223.981 | 60957 | 105590 | 0.004 | 8 | 8 |
| Fell | 224.001 | 63949 | 108578 | 0.006 | 10 | 10 |
| Fell | 224.034 | 62245 | 106867 | 0.012 | 4 | 6 |
| Fell | 224.052 | 61975 | 106594 | 0.078 | 4 | 6 |
| Fell | 224.055 | 27620 | 72239 | 0.002 | 6 | 6 |
| Fell | 224.1 | 62158 | 106767 | 0.003 | 10 | 8 |
| Fell | 224.116 | 62049 | 106655 | 0.004 | 6 | 6 |
| Fell | 224.135 | 62245 | 106847 | 0.041 | 4 | 4 |
| Fell | 224.136 | 62322 | 106924 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 224.138 | 18361 | 62962 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 224.14 | 62829 | 107430 | 0.002 | 2 | 4 |
| Fell | 224.142 | 38859 | 83460 | 0.091 | 6 | 4 |
| Fell | 224.149 | 47675 | 92274 | 0.002 | 4 | 6 |
| Fell | 224.182 | 20517 | 65110 | 0.001 | 6 | 8 |
| Fell | 224.188 | 60807 | 105399 | 0.127 | 10 | 12 |
| Fell | 224.209 | 16369 | 60957 | 0.001 | 8 | 8 |
| Fell | 224.222 | 61513 | 106098 | 0.001 | 10 | 10 |
| Fell | 224.229 | 62049 | 106632 | 0.001 | 6 | 4 |
| Fell | 224.234 | 21430 | 66013 | 0.001 | 12 | 10 |
| Fell | 224.257 | 62322 | 106900 | 0.011 | 8 | 8 |
| Fell | 224.308 | 60957 | 105524 | 0.151 | 8 | 10 |
| Fell | 224.327 | 62158 | 106722 | 0.032 | 10 | 10 |
| Fell | 224.357 | 64832 | 109390 | 0.002 | 10 | 12 |
| Fell | 224.359 | 66013 | 110570 | 0.001 | 10 | 8 |
| Fell | 224.387 | 62245 | 106797 | 0.003 | 4 | 6 |
| Fell | 224.393 | 47675 | 92226 | 0.004 | 4 | 4 |
| Fell | 224.404 | 27620 | 72169 | 0.001 | 6 | 4 |
| Fell | 224.408 | 61042 | 105590 | 0.165 | 6 | 8 |
| Fell | 224.415 | 63559 | 108106 | 0.001 | 2 | 4 |
| Fell | 224.417 | 59663 | 104210 | 0.001 | 4 | 6 |
| Fell | 224.421 | 39013 | 83559 | 0.07 | 4 | 2 |
| Fell | 224.425 | 62049 | 106594 | 0.07 | 6 | 6 |
| Fell | 224.426 | 62322 | 106867 | 0.004 | 8 | 6 |
| Fell | 224.44 | 47675 | 92216 | 0.12 | 4 | 4 |
| Fell | 224.464 | 64041 | 108578 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 224.483 | 61513 | 106046 | 0.01 | 10 | 12 |
| Fell | 224.492 | 66078 | 110610 | 0.068 | 6 | 4 |
| Fell | 224.516 | 64087 | 108614 | 0.002 | 6 | 6 |
| Fell | 224.519 | 59663 | 104189 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 224.55 | 38459 | 82979 | 0.197 | 10 | 10 |
| Fell | 224.558 | 61528 | 106046 | 0.004 | 14 | 12 |
| Fell | 224.571 | 65110 | 109625 | 0.001 | 8 | 10 |
| Fell | 224.591 | 63876 | 108388 | 0.004 | 12 | 12 |
| Fell | 224.665 | 65931 | 110428 | 0.073 | 8 | 6 |
| Fell | 224.666 | 64041 | 108538 | 0.003 | 8 | 8 |
| Fell | 224.668 | 61093 | 105590 | 0.041 | 6 | 8 |
| Fell | 224.686 | 60957 | 105450 | 0.001 | 8 | 8 |
| Fell | 224.692 | 20340 | 64832 | 0.008 | 12 | 10 |
| Fell | 224.711 | 50213 | 94701 | 0.004 | 6 | 6 |
| Fell | 224.736 | 61035 | 105518 | 0.003 | 2 | 4 |
| Fell | 224.768 | 38660 | 83136 | 0.231 | 8 | 8 |
| Fell | 224.769 | 61042 | 105518 | 0.001 | 6 | 4 |
| Fell | 224.78 | 62322 | 106797 | 0.001 | 8 | 6 |
| Fell | 224.781 | 61157 | 105631 | 0.002 | 8 | 6 |
| Fell | 224.792 | 62049 | 106521 | 0.005 | 6 | 8 |
| Fell | 224.795 | 65696 | 110167 | 0.066 | 10 | 8 |
| Fell | 224.81 | 26055 | 70524 | 0.002 | 6 | 8 |
| Fell | 224.811 | 62962 | 107430 | 0.001 | 4 | 4 |
| Fell | 224.838 | 62945 | 107408 | 0.005 | 8 | 6 |
| Fell | 224.851 | 60989 | 105450 | 0.002 | 10 | 8 |
| Fell | 224.865 | 60957 | 105414 | 0.001 | 8 | 6 |

Tabellen verwendeter Linien und Parameter

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| FeII | 224.892 | 65556 | 110008 | 0.073 | 10 | 10 |
| FeII | 224.896 | 60838 | 105289 | 0.001 | 14 | 14 |
| FeII | 224.906 | 39109 | 83559 | 0.235 | 2 | 2 |
| FeII | 224.911 | 65364 | 109812 | 0.035 | 12 | 10 |
| FeII | 224.918 | 0 | 44447 | 0.003 | 10 | 8 |
| FeII | 224.92 | 39013 | 83460 | 0.195 | 4 | 4 |
| FeII | 224.939 | 63949 | 108392 | 0.005 | 10 | 10 |
| FeII | 224.942 | 62152 | 106594 | 0.007 | 6 | 6 |
| FeII | 224.962 | 60625 | 105064 | 0.006 | 12 | 12 |
| FeII | 224.965 | 60402 | 104840 | 0.001 | 6 | 4 |
| FeII | 224.989 | 61157 | 105590 | 0.002 | 8 | 8 |
| CuI | 213.854 | 11203 | 57949 | 0.003 | 6 | 4 |
| CuI | 216.51 | 0 | 46173 | 0.082 | 2 | 4 |
| CuI | 217.895 | 0 | 45879 | 0.134 | 2 | 4 |
| CuI | 218.172 | 0 | 45821 | 0.08 | 2 | 2 |
| CuI | 219.959 | 11203 | 56651 | 0.012 | 6 | 6 |
| CuI | 219.975 | 13245 | 58691 | 0.228 | 4 | 4 |
| CuI | 221.458 | 11203 | 56344 | 0.005 | 6 | 4 |
| CuI | 222.571 | 0 | 44916 | 0.036 | 2 | 2 |
| CuI | 222.778 | 13245 | 58119 | 0.021 | 4 | 6 |
| CuI | 223.009 | 11203 | 56030 | 0.011 | 6 | 8 |
| CuI | 224.427 | 0 | 44544 | 0.003 | 2 | 4 |
| CuI | 229.385 | 11203 | 54784 | 0.005 | 6 | 4 |
| CuI | 244.164 | 0 | 40944 | 0.002 | 2 | 2 |
| CuI | 249.214 | 0 | 40114 | 0.006 | 2 | 4 |
| CuII | 220.051 | 73102 | 118532 | 0.284 | 3 | 5 |
| CuII | 220.451 | 72724 | 118071 | 0.001 | 5 | 3 |
| CuII | 220.981 | 70841 | 116080 | 0.123 | 7 | 7 |
| CuII | 221.027 | 26265 | 71494 | 0.116 | 5 | 5 |
| CuII | 221.275 | 73353 | 118532 | 0.079 | 5 | 5 |
| CuII | 221.511 | 73353 | 118484 | 0.511 | 5 | 7 |
| CuII | 221.811 | 22847 | 67917 | 0.151 | 5 | 3 |
| CuII | 221.851 | 73102 | 118163 | 0.29 | 3 | 5 |
| CuII | 222.469 | 73596 | 118532 | 0.177 | 3 | 5 |
| CuII | 222.678 | 71494 | 116388 | 0.233 | 5 | 5 |
| CuII | 222.887 | 23998 | 68850 | 0.102 | 3 | 1 |
| CuII | 222.985 | 71494 | 116326 | 0.233 | 5 | 7 |
| CuII | 223.015 | 73102 | 117928 | 0.144 | 3 | 3 |
| CuII | 223.04 | 70841 | 115663 | 0.02 | 7 | 9 |
| CuII | 223.095 | 73353 | 118163 | 0.189 | 5 | 5 |
| CuII | 223.158 | 70841 | 115639 | 0.041 | 7 | 5 |
| CuII | 224.214 | 71494 | 116080 | 0.018 | 5 | 7 |
| CuII | 224.262 | 26265 | 70841 | 0.283 | 5 | 7 |
| CuII | 224.272 | 73353 | 117928 | 0.022 | 5 | 3 |
| CuII | 224.309 | 73596 | 118163 | 0.057 | 3 | 5 |
| CuII | 224.7 | 21929 | 66419 | 0.2 | 7 | 5 |
| CuII | 224.813 | 71920 | 116388 | 0.001 | 7 | 5 |
| CuII | 224.897 | 71920 | 116371 | 0.131 | 7 | 9 |
| CuII | 225.126 | 71920 | 116326 | 0.002 | 7 | 7 |
| CuII | 225.186 | 73353 | 117747 | 0.004 | 5 | 7 |
| CuII | 225.499 | 73596 | 117928 | 0.127 | 3 | 3 |
| CuII | 226.321 | 71494 | 115665 | 0.066 | 5 | 3 |
| CuII | 226.379 | 71920 | 116080 | 0.176 | 7 | 7 |
| CuII | 226.457 | 71494 | 115639 | 0.001 | 5 | 5 |
| CuII | 226.537 | 73102 | 117231 | 0.064 | 3 | 3 |
| CuII | 227.474 | 66419 | 110366 | 0.005 | 5 | 5 |
| CuII | 227.626 | 23998 | 67917 | 0.047 | 3 | 3 |
| CuII | 227.834 | 73353 | 117231 | 0.051 | 5 | 3 |
| CuII | 228.615 | 85389 | 129117 | 0.001 | 5 | 7 |
| CuII | 228.665 | 71920 | 115639 | 0.064 | 7 | 5 |
| CuII | 228.942 | 66419 | 110084 | 0.001 | 5 | 3 |
| CuII | 229.1 | 73596 | 117231 | 0.107 | 3 | 3 |
| CuII | 229.269 | 26265 | 69868 | 0.001 | 5 | 5 |
| CuII | 229.437 | 22847 | 66419 | 0.02 | 5 | 5 |
| CuII | 229.949 | 73102 | 116577 | 0.026 | 3 | 1 |
| Sil | 210.32 | 15394 | 62926 | 0.011 | 1 | 3 |
| Sil | 211.475 | 15394 | 62666 | 0.002 | 1 | 3 |
| Sil | 212.299 | 6299 | 53387 | 0.024 | 5 | 3 |
| Sil | 212.412 | 6299 | 53362 | 0.682 | 5 | 7 |
| Sil | 214.793 | 15394 | 61936 | 0.001 | 1 | 3 |

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Sil | 215.045 | 15394 | 61882 | 0.003 | 1 | 3 |
| Sil | 216.377 | 15394 | 61595 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 216.77 | 15394 | 61512 | 0.021 | 1 | 3 |
| Sil | 217.743 | 15394 | 61306 | 0.01 | 1 | 3 |
| Sil | 220.798 | 0 | 45276 | 0.118 | 1 | 3 |
| Sil | 221.089 | 77 | 45294 | 0.086 | 3 | 5 |
| Sil | 221.175 | 77 | 45276 | 0.029 | 3 | 3 |
| Sil | 221.667 | 223 | 45322 | 0.094 | 5 | 7 |
| Sil | 221.806 | 223 | 45294 | 0.017 | 5 | 5 |
| Sil | 221.892 | 223 | 45276 | 0.001 | 5 | 3 |
| Sil | 224.065 | 15394 | 60010 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 225.958 | 15394 | 59637 | 0.006 | 1 | 3 |
| Sil | 227.828 | 15394 | 59274 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 228.961 | 15394 | 59057 | 0.041 | 1 | 3 |
| Sil | 230.306 | 15394 | 58802 | 0.063 | 1 | 3 |
| Sil | 242.023 | 15394 | 56700 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 243.515 | 6299 | 47352 | 0.042 | 5 | 5 |
| Sil | 243.877 | 0 | 40992 | 0.001 | 1 | 3 |
| SIII | 212.851 | 79339 | 126305 | 0.009 | 4 | 6 |
| SIII | 212.926 | 79355 | 126305 | 0.009 | 6 | 8 |
| SIII | 213.401 | 108821 | 155666 | 0.066 | 6 | 8 |
| SIII | 213.64 | 108779 | 155572 | 0.281 | 4 | 6 |
| SIII | 213.657 | 108821 | 155610 | 0.264 | 6 | 8 |
| SIII | 213.831 | 108821 | 155572 | 0.013 | 6 | 6 |
| SIII | 219.791 | 79339 | 124822 | 0.014 | 4 | 6 |
| SIII | 219.871 | 79355 | 124822 | 0.014 | 6 | 8 |
| SIII | 222.525 | 76665 | 121590 | 0.135 | 2 | 4 |
| SIII | 223.251 | 76665 | 121444 | 0.071 | 2 | 2 |
| SIII | 230.786 | 79339 | 122655 | 0.026 | 4 | 6 |
| SIII | 230.853 | 81191 | 124496 | 0.008 | 2 | 4 |
| SIII | 230.874 | 79355 | 122655 | 0.001 | 6 | 6 |
| SIII | 230.875 | 79355 | 122655 | 0.025 | 6 | 8 |
| SIII | 231.173 | 81251 | 124496 | 0.008 | 4 | 6 |
| SIII | 232.026 | 81191 | 124277 | 0.003 | 2 | 2 |
| SIII | 232.35 | 81251 | 124277 | 0.003 | 4 | 2 |
| SIII | 232.505 | 114415 | 157411 | 0.001 | 8 | 6 |
| SIII | 233.674 | 114529 | 157311 | 0.001 | 10 | 8 |
| SIII | 234.623 | 76665 | 119274 | 0.008 | 2 | 4 |
| SIII | 234.953 | 114415 | 156963 | 0.05 | 8 | 10 |
| SIII | 235.312 | 114327 | 156811 | 0.258 | 6 | 8 |
| SIII | 235.349 | 83802 | 126279 | 0.067 | 2 | 2 |
| SIII | 235.586 | 83802 | 126236 | 0.027 | 2 | 4 |
| SIII | 235.63 | 114529 | 156956 | 0.263 | 10 | 12 |
| SIII | 235.719 | 114266 | 156676 | 0.301 | 4 | 6 |
| SIII | 235.797 | 114415 | 156811 | 0.261 | 8 | 10 |
| SIII | 236.023 | 114327 | 156683 | 0.066 | 6 | 8 |
| SIII | 236.061 | 114327 | 156676 | 0.032 | 6 | 6 |
| SIII | 236.436 | 114529 | 156811 | 0.019 | 10 | 10 |
| SIII | 236.476 | 84004 | 126279 | 0.016 | 4 | 2 |
| SIII | 236.511 | 114415 | 156683 | 0.008 | 8 | 8 |
| SIII | 236.55 | 114415 | 156676 | 0.001 | 8 | 6 |
| SIII | 236.605 | 79339 | 121590 | 0.025 | 4 | 4 |
| SIII | 236.697 | 79355 | 121590 | 0.017 | 6 | 4 |
| SIII | 236.714 | 84004 | 126236 | 0.077 | 4 | 4 |
| SIII | 237.426 | 79339 | 121444 | 0.025 | 4 | 2 |

Tabelle 6-2: Ausgewählte Spektrallinien für die Untersuchung der Gradientenabhängigkeit von CF-LIBS und zu Erzeugung der Spektren zur Auswertung mit der LIBS++ Software. Der Kurucz Datenbank¹³⁴ am 12.11.2009 entnommen.

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| FeI | 220.035 | 704 | 46137 | 0.002 | 5 | 7 |
| FeI | 220.039 | 978 | 46410 | 0.195 | 1 | 3 |
| FeI | 220.072 | 888 | 46314 | 0.034 | 3 | 5 |
| FeI | 220.112 | 416 | 45833 | 0.001 | 7 | 9 |
| FeI | 221.124 | 704 | 45913 | 0.001 | 5 | 7 |
| FeI | 222.276 | 11976 | 56951 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 222.817 | 416 | 45282 | 0.001 | 7 | 5 |
| FeI | 222.907 | 704 | 45552 | 0.001 | 5 | 3 |
| FeI | 223.121 | 416 | 45221 | 0.002 | 7 | 7 |
| FeI | 223.443 | 12969 | 57709 | 0.001 | 5 | 5 |
| FeI | 224.063 | 11976 | 56593 | 0.004 | 9 | 9 |
| FeI | 224.184 | 7377 | 51969 | 0.001 | 9 | 7 |
| FeI | 224.257 | 704 | 45282 | 0.002 | 5 | 5 |
| FeI | 224.278 | 978 | 45552 | 0.001 | 1 | 3 |
| FeI | 224.565 | 704 | 45221 | 0.002 | 5 | 7 |
| FeI | 224.886 | 6928 | 51381 | 0.01 | 11 | 9 |
| FeI | 224.917 | 11976 | 56423 | 0.003 | 9 | 9 |
| FeI | 225.079 | 0 | 44415 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 225.187 | 888 | 45282 | 0.003 | 3 | 5 |
| FeI | 225.276 | 6928 | 51305 | 0.032 | 11 | 9 |
| FeI | 225.37 | 8155 | 52512 | 0.001 | 3 | 3 |
| FeI | 225.586 | 7377 | 51692 | 0.008 | 9 | 7 |
| FeI | 225.607 | 7986 | 52297 | 0.001 | 5 | 5 |
| FeI | 225.707 | 7377 | 51668 | 0.001 | 9 | 9 |
| FeI | 225.928 | 416 | 44664 | 0.001 | 7 | 5 |
| FeI | 225.951 | 0 | 44244 | 0.007 | 9 | 11 |
| FeI | 225.958 | 7377 | 51619 | 0.008 | 9 | 7 |
| FeI | 226.06 | 12561 | 56783 | 0.006 | 7 | 7 |
| FeI | 226.089 | 7728 | 51945 | 0.004 | 7 | 5 |
| FeI | 226.439 | 6928 | 51077 | 0.005 | 11 | 9 |
| FeI | 226.505 | 416 | 44551 | 0.002 | 7 | 7 |
| FeI | 226.56 | 7986 | 52111 | 0.001 | 5 | 3 |
| FeI | 226.691 | 7728 | 51827 | 0.014 | 7 | 5 |
| FeI | 226.709 | 416 | 44512 | 0.004 | 7 | 5 |
| FeI | 226.747 | 6928 | 51017 | 0.031 | 11 | 11 |
| FeI | 226.91 | 704 | 44761 | 0.006 | 5 | 3 |
| FeI | 227.027 | 7728 | 51762 | 0.006 | 7 | 5 |
| FeI | 227.178 | 7377 | 51381 | 0.017 | 9 | 9 |
| FeI | 227.207 | 416 | 44415 | 0.004 | 7 | 9 |
| FeI | 227.282 | 7377 | 51361 | 0.025 | 9 | 7 |
| FeI | 227.409 | 7986 | 51946 | 0.013 | 5 | 3 |
| FeI | 227.414 | 7986 | 51945 | 0.001 | 5 | 5 |
| FeI | 227.431 | 8155 | 52111 | 0.001 | 3 | 3 |
| FeI | 227.519 | 888 | 44827 | 0.009 | 3 | 1 |
| FeI | 227.56 | 11976 | 55907 | 0.001 | 9 | 11 |
| FeI | 227.576 | 7377 | 51305 | 0.013 | 9 | 9 |
| FeI | 227.603 | 0 | 43923 | 0.01 | 9 | 7 |
| FeI | 227.71 | 7728 | 51630 | 2.065 | 7 | 5 |
| FeI | 227.767 | 7728 | 51619 | 0.013 | 7 | 7 |
| FeI | 227.771 | 12969 | 56859 | 0.004 | 5 | 5 |
| FeI | 227.878 | 416 | 44285 | 0.003 | 7 | 5 |
| FeI | 227.994 | 704 | 44551 | 0.003 | 5 | 7 |
| FeI | 228.021 | 7986 | 51828 | 0.016 | 5 | 3 |
| FeI | 228.023 | 7986 | 51827 | 0.009 | 5 | 5 |
| FeI | 228.199 | 704 | 44512 | 0.004 | 5 | 5 |
| FeI | 228.286 | 8155 | 51946 | 0.012 | 3 | 3 |
| FeI | 228.309 | 8155 | 51942 | 0.02 | 3 | 1 |
| FeI | 228.33 | 978 | 44761 | 0.038 | 1 | 3 |
| FeI | 228.364 | 7986 | 51762 | 0.007 | 5 | 5 |
| FeI | 228.366 | 888 | 44664 | 0.019 | 3 | 5 |
| FeI | 228.409 | 416 | 44184 | 0.007 | 7 | 5 |
| FeI | 228.5 | 416 | 44166 | 0.003 | 7 | 7 |
| FeI | 228.725 | 704 | 44411 | 0.016 | 5 | 3 |
| FeI | 228.763 | 7377 | 51077 | 0.002 | 9 | 9 |
| FeI | 228.897 | 704 | 44378 | 0.005 | 5 | 3 |

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Fel | 228.903 | 8155 | 51828 | 0.03 | 3 | 3 |
| Fel | 228.905 | 8155 | 51827 | 0.008 | 3 | 5 |
| Fel | 229.007 | 7728 | 51381 | 0.006 | 7 | 9 |
| Fel | 229.055 | 7986 | 51630 | 0.018 | 5 | 5 |
| Fel | 229.078 | 7377 | 51017 | 0.004 | 9 | 11 |
| Fel | 229.112 | 7728 | 51361 | 0.02 | 7 | 7 |
| Fel | 229.248 | 8155 | 51762 | 0.002 | 3 | 5 |
| Fel | 229.252 | 416 | 44023 | 0.004 | 7 | 9 |
| Fel | 229.385 | 704 | 44285 | 0.006 | 5 | 5 |
| Fel | 229.411 | 7728 | 51305 | 0.002 | 7 | 9 |
| Fel | 229.441 | 888 | 44459 | 0.016 | 3 | 1 |
| Fel | 229.554 | 11976 | 55526 | 0.002 | 9 | 11 |
| Fel | 229.779 | 416 | 43923 | 0.018 | 7 | 7 |
| Fel | 229.817 | 0 | 43499 | 0.043 | 9 | 9 |
| Fel | 229.866 | 888 | 44378 | 0.008 | 3 | 3 |
| Fel | 229.922 | 704 | 44184 | 0.004 | 5 | 5 |
| Fel | 229.945 | 8155 | 51630 | 0.004 | 3 | 5 |
| Fel | 230.014 | 704 | 44166 | 0.009 | 5 | 7 |
| Fel | 230.06 | 11976 | 55430 | 0.002 | 9 | 11 |
| Fel | 230.168 | 978 | 44411 | 0.03 | 1 | 3 |
| Fel | 230.342 | 978 | 44378 | 0.022 | 1 | 3 |
| Fel | 230.358 | 888 | 44285 | 0.01 | 3 | 5 |
| Fel | 230.473 | 7986 | 51361 | 0.004 | 5 | 7 |
| Fel | 230.638 | 12561 | 55906 | 0.003 | 7 | 9 |
| Fel | 230.9 | 888 | 44184 | 0.02 | 3 | 5 |
| Fel | 231.31 | 704 | 43923 | 0.016 | 5 | 7 |
| Fel | 232.036 | 416 | 43499 | 0.013 | 7 | 9 |
| Fel | 232.057 | 17727 | 60807 | 0.001 | 5 | 7 |
| Fel | 233.453 | 12969 | 55791 | 0.002 | 5 | 7 |
| Fel | 235.533 | 416 | 42860 | 0.001 | 7 | 5 |
| Fel | 235.619 | 18378 | 60807 | 0.001 | 5 | 7 |
| Fel | 235.916 | 704 | 43079 | 0.001 | 5 | 3 |
| Fel | 237.143 | 704 | 42860 | 0.004 | 5 | 5 |
| Fel | 237.363 | 416 | 42533 | 0.006 | 7 | 7 |
| Fel | 237.452 | 978 | 43079 | 0.074 | 1 | 3 |
| Fel | 237.789 | 11976 | 54018 | 0.001 | 9 | 9 |
| Fel | 237.983 | 11976 | 53983 | 0.001 | 9 | 11 |
| Fel | 238.184 | 888 | 42860 | 0.008 | 3 | 5 |
| Fel | 238.504 | 11976 | 53892 | 0.001 | 9 | 7 |
| Fel | 238.728 | 11976 | 53852 | 0.001 | 9 | 7 |
| Fel | 238.81 | 11976 | 53838 | 0.013 | 9 | 7 |
| Fel | 238.997 | 704 | 42533 | 0.006 | 5 | 7 |
| Fel | 239.182 | 12561 | 54357 | 0.006 | 7 | 7 |
| Fel | 239.266 | 12561 | 54343 | 0.012 | 7 | 5 |
| Fel | 239.406 | 11976 | 53734 | 0.003 | 9 | 7 |
| Fel | 239.47 | 11976 | 53722 | 0.006 | 9 | 11 |
| Fel | 239.87 | 12561 | 54237 | 0.001 | 7 | 9 |
| CuI | 213.854 | 11203 | 57949 | 0.003 | 6 | 4 |
| CuI | 216.51 | 0 | 46173 | 0.082 | 2 | 4 |
| CuI | 217.895 | 0 | 45879 | 0.134 | 2 | 4 |
| CuI | 218.172 | 0 | 45821 | 0.08 | 2 | 2 |
| CuI | 219.959 | 11203 | 56651 | 0.012 | 6 | 6 |
| CuI | 219.975 | 13245 | 58691 | 0.228 | 4 | 4 |
| CuI | 221.458 | 11203 | 56344 | 0.005 | 6 | 4 |
| CuI | 222.571 | 0 | 44916 | 0.036 | 2 | 2 |
| CuI | 222.778 | 13245 | 58119 | 0.021 | 4 | 6 |
| CuI | 223.009 | 11203 | 56030 | 0.011 | 6 | 8 |
| CuI | 224.427 | 0 | 44544 | 0.003 | 2 | 4 |
| CuI | 229.385 | 11203 | 54784 | 0.005 | 6 | 4 |
| CuI | 244.164 | 0 | 40944 | 0.002 | 2 | 2 |
| CuI | 249.214 | 0 | 40114 | 0.006 | 2 | 4 |
| Sil | 210.32 | 15394 | 62926 | 0.011 | 1 | 3 |
| Sil | 211.475 | 15394 | 62666 | 0.002 | 1 | 3 |
| Sil | 212.299 | 6299 | 53387 | 0.024 | 5 | 3 |
| Sil | 212.412 | 6299 | 53362 | 0.682 | 5 | 7 |
| Sil | 214.793 | 15394 | 61936 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 215.045 | 15394 | 61882 | 0.003 | 1 | 3 |
| Sil | 216.377 | 15394 | 61595 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 216.77 | 15394 | 61512 | 0.021 | 1 | 3 |
| Sil | 217.743 | 15394 | 61306 | 0.01 | 1 | 3 |

Tabellen verwendeter Linien und Parameter

| Element | Wellenlänge / nm | $E_{\text{unten}} / \text{cm}^{-1}$ | $E_{\text{oben}} / \text{cm}^{-1}$ | $\log(gf)$ | g_{unten} | g_{oben} |
|---------|------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------------|--------------------|-------------------|
| Sil | 220.798 | 0 | 45276 | 0.118 | 1 | 3 |
| Sil | 221.089 | 77 | 45294 | 0.086 | 3 | 5 |
| Sil | 221.175 | 77 | 45276 | 0.029 | 3 | 3 |
| Sil | 221.667 | 223 | 45322 | 0.094 | 5 | 7 |
| Sil | 221.806 | 223 | 45294 | 0.017 | 5 | 5 |
| Sil | 221.892 | 223 | 45276 | 0.001 | 5 | 3 |
| Sil | 224.065 | 15394 | 60010 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 225.958 | 15394 | 59637 | 0.006 | 1 | 3 |
| Sil | 227.828 | 15394 | 59274 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 228.961 | 15394 | 59057 | 0.041 | 1 | 3 |
| Sil | 230.306 | 15394 | 58802 | 0.063 | 1 | 3 |
| Sil | 242.023 | 15394 | 56700 | 0.001 | 1 | 3 |
| Sil | 243.515 | 6299 | 47352 | 0.042 | 5 | 5 |
| Sil | 243.877 | 0 | 40992 | 0.001 | 1 | 3 |

Tabelle 6-3: Parameter der Ar(II) Linien, welche für die Diagnostik des Abel invertierten Plasmas in Argon verwendet wurden. Der Kurucz Datenbank¹³⁴ am 30.3.2012 entnommen.

| Wellenlänge / nm | A / s^{-1} | $E_{\text{unten}} / \text{eV}$ | J_{unten} | $E_{\text{oben}} / \text{eV}$ | J_{oben} |
|------------------|--------------|--------------------------------|--------------------|-------------------------------|-------------------|
| 454.5052 | 4.333e+07 | 17.141183 | 1.5 | 19.868497 | 1.5 |
| 457.9349 | 9.146e+07 | 17.266998 | 0.5 | 19.973885 | 0.5 |
| 458.9898 | 1.052e+08 | 18.427792 | 1.5 | 21.128458 | 2.5 |
| 460.9567 | 1.131e+08 | 18.455358 | 2.5 | 21.144501 | 3.5 |
| 463.7233 | 7.820e+06 | 18.455358 | 2.5 | 21.128458 | 2.5 |
| 465.7901 | 8.443e+07 | 17.141183 | 1.5 | 19.802422 | 0.5 |
| 472.6851 | 5.790e+07 | 17.141183 | 1.5 | 19.763603 | 1.5 |
| 473.5906 | 5.768e+07 | 16.644977 | 2.5 | 19.262383 | 1.5 |
| 476.4864 | 5.831e+07 | 17.266998 | 0.5 | 19.868497 | 1.5 |
| 480.6021 | 7.983e+07 | 16.644977 | 2.5 | 19.224199 | 2.5 |
| 484.7809 | 8.546e+07 | 16.749659 | 1.5 | 19.306647 | 0.5 |
| 487.9863 | 9.526e+07 | 17.141183 | 1.5 | 19.681376 | 2.5 |

Tabelle 6-4: Linienparameter zur Berechnung der Temperatur an Doppelpulsplasmen. Der Kurucz Datenbank¹³⁴ am 15.5.2012 entnommen.

| Wellenlänge / nm | A / s^{-1} | $E_{\text{oben}} / \text{eV}$ | g_{oben} |
|------------------|--------------|-------------------------------|-------------------|
| 198.3062 | 1.876e+07 | 12.976970 | 14 |
| 198.6419 | 2.884e+07 | 9.439485 | 4 |
| 199.0598 | 8.318e+06 | 13.701984 | 6 |
| 199.3299 | 1.076e+06 | 8.185090 | 10 |
| 199.4857 | 2.174e+08 | 12.782980 | 7 |
| 199.9413 | 1.053e+07 | 9.008292 | 7 |
| 200.0380 | 1.658e+08 | 8.718488 | 10 |
| 202.5277 | 1.802e+07 | 13.659923 | 8 |
| 203.4443 | 2.998e+06 | 8.948419 | 4 |

6.2 Abkürzungsverzeichnis

| | |
|------------|---|
| LIBS | Laserinduzierte Plasmaspektroskopie (engl.: laser induced breakdown spectroscopy) |
| DP-LIBS | Doppelpuls LIBS |
| CF-LIBS | Kalibrationsfreie LIBS (engl.: calibration free LIBS) |
| LIP | Laserinduziertes Plasma |
| IPD | Verzögerungszeit zwischen den Laserpulsen (engl.: inter pulse delay) |
| Nd:YAG | Neodym dotierter Yttrium Aluminium Granat |
| LA-ICP-MS | Massenspektrometrie gekoppelt mit Laserablation und induktiv gekoppeltem Plasma |
| RLIBS | Resonanz LIBS |
| CCD | Sensortyp: engl.: charge-coupled device |
| ICCD | intensified CCD |
| RFA | Röntgenfluoreszenzanalyse |
| f/# | f-Zahl |
| Gl. | Gleichung |
| FWHM | Halbwertsbreite (engl.: full width at half maximum) |
| TE | Thermodynamisches Gleichgewicht (engl.: thermodynamic equilibrium) |
| LTE | Lokales thermodynamisches Gleichgewicht (engl.: local thermodynamic equilibrium) |
| OD | Optische Dichte |
| n_e | Elektronendichte |
| n^0, n^+ | Dichten (bezogen auf die Anzahl pro Volumen) neutraler bzw. ionischer Spezies |
| ρ | Dichte bezogen auf die Masse |

| | |
|--------------------|--|
| k_B | Boltzmann Konstante |
| m_e | Elektronenmasse |
| h | Plancksches Wirkungsquantum |
| e | Elementarladung |
| c | Lichtgeschwindigkeit |
| S | rechter Teil der Saha Gleichung |
| T | Temperatur |
| ΔE | Energiedifferenz |
| N_i | Besetzungszahl des i -ten Energieniveaus |
| E_i | Energie des i -ten Energieniveaus |
| g_i | Entartung des i -ten Energieniveaus |
| A_{ik} | Übergangswahrscheinlichkeit von einem Zustand i zu einem Zustand k |
| ν_{ik} | Frequenz des Übergangs von i zu k |
| λ_{ik} | Wellenlänge des Übergangs von i zu k |
| $Q(T)$ | Zustandssumme des Systems in Abhängigkeit von der Temperatur |
| $\chi, \Delta\chi$ | Ionisierungsenergie, Defekt der Ionisierungsenergie |
| I | Intensität |
| ε | Emissivität |
| κ_ν | Absorptionskoeffizient |
| B_ν^b | Schwarzkörperstrahlung |
| $P(\Delta\omega)$ | normiertes Linienprofil |
| f | Oszillatorstärke |
| R | Plasmaradius |
| c_v | spezifische Wärmekapazität bei konstantem Volumen |
| U | innere Energie |

6.3 Publikationsverzeichnis

Originalartikel

Merk, S., Shabanov, S.V., Gornushkin, I.B., and Panne, U., *Laser-induced plasma tomography by the Radon transform*. J. Anal. At. Spectrom., 2011. **26**(12): p. 2483-2492.

Gornushkin, I.B., Shabanov, S.V., **Merk, S.**, Tognoni, E., and Panne, U., *Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the Boltzmann plot method: implications from plasma modeling*. J. Anal. At. Spectrom., 2010. **25**(10): p. 1643-1653.

Hoehse, M., Gornushkin, I., **Merk, S.**, and Panne, U., *Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy*. J. Anal. At. Spectrom., 2011. **26**(2): p. 414-424.

Gornushkin, I.B., **Merk, S.**, Demidov A., Panne, U., Shabanov, S.V., Smith, B.W. and Omenetto, N., *Tomography of Single and Double Pulse Laser Induced Plasma Using Radon Transform Technique*; Spectrochim. Acta B, 2012. 76: p. 203-213.

Merk, S., Demidov, A., Gornushkin, I.B., Panne, U., Shelby, D., Smith, B.W., Omenetto, N., *Tomography of Argon Laser Induced Plasma Using Abel Inversion Technique and Plasma Modeling*. (eingereicht bei Appl. Spectrosc.)

Shelby, D., **Merk, S.**, Omenetto, N., *Diagnostics of a Laser Induced Plasma using Laser Induced Fluorescence*. (In Vorbereitung)

Vorträge auf internationalen Konferenzen

Merk, S., Höhse, M., I. Gornushkin, U. Panne, Diode Pumped Solid State Lasers: Portable Lasers with the Performance of Double Pulse LIBS, LIBS 2010, Memphis, TN, USA

Merk, S., Höhse, M., Gornushkin, I., Maiwald, M., and Panne, U., Laser Induced Breakdown and Raman Spectroscopy with Diode Pumped Solid State Lasers. ANAKON 2011, Zürich, CH

Poster auf internationalen Konferenzen

I. Gornushkin, S. Shabanov, **S. Merk**, U. Panne; Model Investigation on Prediction Of Temperature And Electron Density From Emission Spectra Of Laser Induced Plasma. WPC 2010, Fort Myers, FL, USA

Merk, S., Gebbers, R., Gornushkin, I.B., Panne, U., Rapid analysis of soil samples for precision agriculture by LIBS. LIBS2010, Memphis, TN, USA

Merk, S., Gornushkin, I.B., Shabanov, S., Demidov, A., Panne, U., Tomography of Laser Induced Plasma Using Abel and Radon Reconstruction Techniques. EMSLIBS2011, Izmir, Turkey

I. Gornushkin, **S. Merk**, A. Demidov, U. Panne, S. Shabanov, E. Ewusi-Annan, B.W. Smith, N. Omenetto, Tomography of Laser Induced Plasma Using Abel and Radon Reconstruction Technique. Pittcon 2012, Orlando, FL, USA

6.4 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Doktorarbeit mit dem Titel „Plasmdiagnostik und Quantifizierung für die laserinduzierte Plasmaspektroskopie“ selbstständig unter Verwendung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Berlin,

6.5 Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| Abbildung 2-1: Veranschaulichung der Integrationsgrenzen von Gleichung 15. Ω ist der Richtungsvektor der Beobachtung..... | 19 |
| Abbildung 2-2: Übersicht über mögliche Konfigurationen für Doppelpuls LIBS. a) Kollinearer Doppelpuls, bei dem die beiden Laserpulse entweder von einem Laser erzeugt werden oder die Strahlen zweier Laser mit optischen Hilfsmitteln überlagert werden. b+c) Orthogonale Doppelpulstechniken, bei denen ein Laserpuls horizontal zur Oberfläche, der andere orthogonal dazu auftrifft. Beide Techniken unterscheiden sich in der Reihenfolge, in welcher die beiden Strahlen die Probe erreichen. d) Wenig verbreitete Technik, bei der zwei Laserstrahlen in einem bestimmten Winkel zueinander und nicht senkrecht oder horizontal auf die Probe eingestrahlt werden ⁹⁰ | 33 |
| Abbildung 2-3: Schematische Darstellung eines Plasmaquerschnitts, wie er im Zuge der Abelinversion untersucht wird. Die Symmetrieachse (z-Achse) steht senkrecht zur Bildebene. Die Beobachtung entlang einer Sichtlinie erfolgt in diesem Beispiel entlang der x-Achse. Der Entfaltungsalgorithmus arbeitet entlang der y-Achse. Es ist deutlich ersichtlich, wie sich die Gesamtintensität in einer Sichtlinie aus den Emissivitäten der einzelnen Schichten zusammensetzt..... | 38 |
| Abbildung 2-4: Links: Je nach Blickrichtung (Projektion) sieht das Ensemble aus Formen unterschiedlich aus. Man spricht hier von der Radontransformation entlang bestimmter Winkel. Je mehr Projektionen auf dem durch den blauen Pfeil symbolisierten Halbkreis gemacht werden, desto detaillierter kann aus diesen Projektionen auf die eigentliche Form zurückgeschlossen werden. Rechts: Die in diesem Fall 180 Projektionen des Logos ergeben zusammengefasst ein so genanntes Sinogram. Entlang der Abszisse sind die unterschiedlichen Beobachtungen nach Winkel sortiert aufgetragen. In jeder der so entstandenen Spalten befindet sich demnach ein Verlauf analog derer, die in der linken Grafik dargestellt werden. Aus diesen Projektionen kann nun mit Hilfe der inversen Radontransformation das ursprüngliche Bild rekonstruiert werden..... | 40 |
| Abbildung 2-5: Vereinfachte Veranschaulichung des Algorithmus der gefilterten Rückprojektion ¹¹⁶ anhand von zwei Beobachtungen..... | 42 |
| Abbildung 4-1: Boltzmann Plots für a) alle Linien im untersuchten Bereich von 220 - 225 nm und b) nur Linien, die in experimentellen Spektren sichtbar sind. Ebenfalls dargestellt sind die Histogramme der optischen Dichte der untersuchten Linien..... | 52 |
| Abbildung 4-2: Temperaturen als Ergebnis des Boltzmann Plots bei unterschiedlichen Grenzwerten für die optische Dichte..... | 54 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 4-3: Konzentrationen als Ergebnis des Boltzmann Plots bei unterschiedlichen Grenzwerten für die optische Dichte. | 55 |
| Abbildung 4-4: Temperatur- (a) und Dichtegradienten (b) welche für die Simulation statischer, inhomogener Plasmen verwendet wurden. Die Sterne in den Temperaturplots zeigen die Temperatur welche mittels Boltzmann Plot ermittelt wurden an der entsprechenden radialen Position. Die Horizontalen Linen zeigen die Werte für ein homogenes Plasma mit konstanten Parametern entsprechend Abschnitt 4.1.2. | 58 |
| Abbildung 4-5: Boltzmann Plots aller Elemente für ein homogenes Plasma (rot) und ein Plasma mit steilen Temperatur- und Dichtegradienten (schwarz)..... | 59 |
| Abbildung 4-6: Mit Boltzmann Plots ermittelte Konzentrationen inhomogener Plasmen mit Temperatur- und Dichtegradienten unterschiedlicher Steilheit. Die gestrichelten Linien markieren die vorgegeben Werte. | 61 |
| Abbildung 4-7: Temperatur (a) und Dichtegradienten (b) im dynamischen Plasmamodell. Dargestellt sind jeweils die Verläufe zu Beginn (0 ns) und nach 400, 800 bzw. 1200 ns. Für die Dichte sind außerdem getrennt die Verläufe der Speziesdichte für Ionen (gestrichelt) und Atome (durchgezogen) dargestellt. | 63 |
| Abbildung 4-8: Boltzmann Plots von Fe(I)- (durchgezogen) und Fe(II)- Linien (gestrichelt) dynamisch berechneter Plasmen nach 400, 800 und 1200 ns. | 64 |
| Abbildung 4-9: Mit der Boltzmann Plot Methode ermittelte Konzentrationen für ein dynamisches Plasma zu unterschiedlichen Zeiten und für unterschiedliche Integrationszeiten. Die gestrichelten Linien stehen für die eingestellten tatsächliche Konzentration. | 66 |
| Abbildung 4-10: Boltzmann Plots für ein statisches, homogenes Plasma bei 15000 K ermittelt mit Hilfe der LIBS++ Software..... | 68 |
| Abbildung 4-11: Ausschnitt aus den simulierten Spektren zur Auswertung mit der LIBS++ Software. Das Spektrum des dynamischen Plasmas wurde zur Veranschaulichung nach oben verschoben. Es handelt sich hierbei um den ungünstigsten Fall, mit starken Überlagerungen, welcher in der Untersuchung simuliert wurde. | 69 |
| Abbildung 4-12: Boltzmann Plots für dynamisch berechnete Spektren mit starken Temperatur- und Dichtegradienten ermittelt mithilfe der LIBS++ Software. Dargestellt sind die Werte für Fe(I) mit Ausgleichsgeraden ($R^2 = 0.85$ für 400 ns bis $R^2 = 0.97$ für 1000 ns) und für Fe(II) ohne lineare Anpassung..... | 70 |
| Abbildung 4-13: Mit der LIBS++ Software ermittelte Konzentrationen des dynamischen, inhomogenen Plasmas nach 400, 600, 800 und 1000 ns und für die Zeiträume 400-1000 ns und 600-800 ns. Die gestrichelten Linien markieren die im Modell vorgegebenen Referenzwerte. | 70 |

| | |
|---|----|
| Abbildung 4-14: Verwendeter Aufbau zur Durchführung räumlich aufgelöster Plasmadiagnostik an Argon..... | 74 |
| Abbildung 4-15: Schematische Darstellung der Positionen der aufgenommenen Plasmaquerschnitte. | 75 |
| Abbildung 4-16: Unsymmetrisierte Rohdaten der Intensität eines Plasmas von Argon 700 ns nach Plasmabildung in einem zentralen Querschnitt. | 77 |
| Abbildung 4-17: Symmetrisierte Intensitäten aus Abbildung 4-16. | 77 |
| Abbildung 4-18: Abel invertiertes, räumlich aufgelöstes Emissivitätsspektrum der Daten aus Abbildung 4-17. | 78 |
| Abbildung 4-19: Ausgewählte Emissivitätsspektren am Plasmarand (rot), im Plasmazentrum (blau) und dazwischen (grün). Alle Linien können Ar(II) zugeordnet werden (Tabelle 6-3). Die ungefähre Lage der angegebenen Positionen ist in Abbildung 4-15 dargestellt..... | 78 |
| Abbildung 4-20: Boltzmann Plots an unterschiedlichen Stellen im Plasma. Magentafarbene Kreise wurden als Ausreißer identifiziert und bei der Berechnung der Ausgleichsgeraden (rote Linie) nicht berücksichtigt..... | 80 |
| Abbildung 4-21: a) Temperaturwerte für einen mittleren Plasmaquerschnitt 700 ns nach Entstehung des Plasmas in Argon. b) Werte für die Elektronendichte zum selben Zeitpunkt. Ein Pixel entspricht 56.6 μm | 81 |
| Abbildung 4-22: a) Vergleich von simuliertem (blau) und gemessenem (rot) Spektrum nach Abschluss der Monte Carlo Anpassung mit 75 Iterationen. b) Euklidischer Abstand von gemessenem und simuliertem Spektrum in Abhängigkeit von der Anzahl der Iterationen. | 83 |
| Abbildung 4-23: Vergleich der Plasmaparameter, die für unterschiedliche Verzögerungszeiten anhand der traditionellen Methoden und von Monte-Carlo-Simulationen ermittelt wurden..... | 85 |
| Abbildung 4-24: Temperatur- und Dichteverläufe an unterschiedlichen Stellen im Plasma 700 ns nach Plasmaentstehung. Bei der dargestellten zentralen Schicht Nummer 8 handelt es sich um die Plasmaschicht, welche in den Einzelbetrachtungen als Beispiel verwendet wurde. | 86 |
| Abbildung 4-25: Aufbau für die Abelinversion und Plasmadiagnostik an kollinearen Doppelpulsen. | 89 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 4-26: Ausbreitung eines kollinearen Doppelpulsplasmas (der rote Pfeil markiert die Eintrittsrichtung des Lasers). Die Abbildungen wurden mit einer Integrationszeit von 10 ns mit Weißlicht (0. Ordnung des Spektrometers) aufgenommen. Die angegebenen Zeiten geben die Verzögerung relativ zum zweiten Laserpuls an. Um Überbelichtung zu frühen und Unterbelichtung zu späten Zeiten zu vermeiden, wurde die Intensität in jedem Bild unabhängig skaliert. | 90 |
| Abbildung 4-27: Temperaturverläufe im kollinearen Doppelpulsplasma innerhalb der ersten 120 ns nach Erzeugung des zweiten Plasmas..... | 90 |
| Abbildung 4-28: Aufbau zur Durchführung der Radontransformation mit Drehung des länglichen Plasmas, welches mit einer zylindrischen Linse erzeugt wird. ... | 94 |
| Abbildung 4-29: Experimenteller Aufbau zur Durchführung der Radon Inversion mit einem Dove Prisma zur Rotation des Plasmas..... | 95 |
| Abbildung 4-30: Abhängigkeit der Rekonstruktionsqualität von der Form des tatsächlichen Profils und der Anzahl der Beobachtungswinkel. Zeile a) Das linke Bild zeigt die Funktion in Gl. 60, das mittlere und rechte Bild zeigen die Rekonstruktionen dieses Bildes mit 10° bzw. 30° Schritten für $\Delta\alpha$ und $-10 \leq s \leq 10$, $\Delta s = 1/10$. In den Zeilen b) und c) wurden die gleichen Untersuchungen an den Profilen der Funktionen Gl. 61 und Gl. 62 durchgeführt. | 98 |
| Abbildung 4-31: Einfluss von Rauschen auf die Qualität der rekonstruierten Profile. Zeile a) zeigt die Rekonstruktionen für den Fall, dass die Projektionen $I(s, \alpha)$ mit 1 % Rauschen überlagert sind, in Zeile b) sind sie mit 10 % Rauschen überlagert. Für die Rekonstruktionen wurden jeweils 1° bzw. 10° Schritte gescannt. | 99 |
| Abbildung 4-32: Experimentelle Weißlicht-Rekonstruktion des länglichen Plasmas, welches mit einer Zylinderlinse erzeugt wurde..... | 100 |
| Abbildung 4-33: Rekonstruktion simulierter und experimenteller Daten zur Visualisierung des Rekonstruktionsfehlers, welcher entsteht wenn die Rotationsachse nicht perfekt zentriert ist. a) Visualisierung der verwendeten Emissivitätsverteilung entsprechend Gl. 64 nach der Rekonstruktion mit einer Winkelauflösung von $\Delta\alpha = 5^\circ$. b) Ergebnis der Radontransformation, wenn eine systematische Veränderung der Rotationsachse nicht korrigiert wird. c) Rekonstruktion von experimentellen Daten bei deren Aufnahme die Laserachse und Rotationsachse nicht übereinstimmen. d) Rekonstruktion des Profils ohne Justagefehler, aber mit einer Messunsicherheit des Winkels α von $\pm 1^\circ$ | 102 |
| Abbildung 4-34: Die Fokussierung eines inhomogenen Laserstrahls mit einer zylindrischen Linse erzeugt bei unterschiedlichen Winkeln unterschiedliche Plasmastrukturen..... | 103 |

| | |
|---|-----|
| Abbildung 4-35: a) Die integrale Intensität einer Projektion ist vom Winkel des Dove Prismas abhängig. b) Der Verlauf der Laserleistung in Abhängigkeit vom Rotationswinkel entspricht dem Verlauf der Intensität des beobachteten Lichts. c) Korrelationsplot der Plasmaintensität gegen die Laserleistung (beide normiert auf ihren Maximalwert, $R^2 = 0.71$). | 104 |
| Abbildung 4-36: a) Strahlprofil auf einem Photopapier, b) Ablationskrater. Markante Stellen, welche in den Rekonstruktionen wiedergefunden werden konnten, wurden mit Pfeilen markiert. | 105 |
| Abbildung 4-37: Rekonstruktionen eines strukturierten Einzelpulsplasmas. a) und b) zeigen das Emissivitätsprofil ohne und mit Normierung nach Gl. 49. Das gleiche gilt für c) und d), wobei hier stärker fokussiert wurde. Die Strukturen mischen sich hierdurch und können bei der gewählten Beobachtungsoptik nicht aufgelöst werden..... | 106 |
| Abbildung 4-38: Prototyp eines Plasmatomographen zur Untersuchung von orthogonalen Doppelpuls- und Einzelpulsplasmen..... | 108 |
| Abbildung 4-39: Intensitätsprofile (Projektionen) aus unterschiedlichen Blickwinkeln (Es wurden nicht alle Winkel dargestellt). Ein Pixel entspricht 13 μm . In a) sind die Profile aus der Detektion im Weißlicht (0. Ordnung) abgebildet. b) zeigt die Profile nach Integration über den Wellenlängenbereich 385-415 nm und c) die Intensität der Si(II)-Linie bei 412.8 nm. Alle Profile wurden zentriert und normiert. | 111 |
| Abbildung 4-40: Mit der Abel-Inversion rekonstruierte Profile des Einzelpulsplasmas in relativen Einheiten 200, 500 und 800 ns nach Entstehung des Plasmas. Ein Pixel entspricht 13 μm . Die rote Linie zeigt das gemittelte Emissivitätsprofil von Wiederholungen bei unterschiedlichen Winkeln, die Fehlerbalken wurden anhand der Standardabweichung ermittelt. Die Profile wurden für a) spektral integrierte Intensität (0. Ordnung), b) Si(II) 412.8 nm und c) N(II) 399.5 nm aus der Umgebungsluft ermittelt..... | 112 |
| Abbildung 4-41: Emissivitätsprofile eines Einzelpulsplasmas von Silicium in Luft 200, 500 und 800 ns nach Plasmabildung. Die ersten zwei Reihen zeigen die Emissivitäten von N(II) 399.5 nm und Si(II) 412.8 nm. In der dritten Reihe wurde über den Spektralbereich von 395-415 nm integriert. An verschiedenen in dieser Zeile markierten Stellen wurden Spektren zur Veranschaulichung dargestellt, welche in der vierten Reihe zu sehen sind. .. | 114 |
| Abbildung 4-42: Vergleich von Emissivitätsspektren aus dem Plasmazentrum nach 500 ns, die mit Abel-Inversion und Radon-Inversion gewonnen wurden. | 116 |
| Abbildung 4-43: Die Differenz der Emissivität von N(I) 401.1 nm und N(II) 399.5 nm zu unterschiedlichen Zeiten nach Entstehung des Plasmas ist ein Indikator für einen Temperaturgradienten von hoher Temperatur im Zentrum hin zu niedriger Temperatur am Rand. | 117 |

- Abbildung 4-44: Schematische Darstellung der Plasmenform beim orthogonalen Doppelpulsplasma im Prespark-Modus (Abschnitt 2.6.2) entlang unterschiedlicher Blickrichtungen. Die rote Markierung zeigt die Ausrichtung einer Schnittebene, wie sie mit Abelinversion oder Radontransformation untersucht werden würde.119
- Abbildung 4-45: Experimentelle Visualisierung der Expansion eines Probenplasmas in das Luftplasma bei orthogonalen Doppelpulsplasmen im Prespark Modus mit einem IPD von 350 ns. Im ersten Bild ist noch die Emission des Luftplasmas zu erkennen (Blickrichtung entlang des ersten Laserstrahls entsprechend dem linken Bild in Abbildung 4-44) während das Probenplasma gerade gebildet wird. Anschließend kann eine sehr schnelle Expansion des Probenplasmas innerhalb der ersten 80 ns bis zum Rand des ersten Plasmas beobachtet werden, bevor es sich auf das ganze Volumen des ersten Plasmas ausbreitet.120
- Abbildung 4-46: Emissivitätsprofil des orthogonalen Doppelpulsplasmas im Prespark Modus 50 ns nach der Bildung des zweiten Plasmas. 0 ns entspricht dem Fall, in dem beide Laser gleichzeitig ausgelöst werden. Bei 500 bzw. 1000 ns wird das Probenplasma entsprechend verzögert initiiert. Unabhängig vom IPD ist das zweite Plasma kurz nach seiner Bildung axial symmetrisch.121
- Abbildung 4-47: Emissivitäten des orthogonalen Doppelpulsplasmas zu unterschiedlichen Zeiten nach Initiierung des zweiten Plasmas. Die Richtung der eintreffenden Laserstrahlen sind mit Pfeilen veranschaulicht. .122
- Abbildung 4-48: Simulationen der Expansion des zweiten Plasmas im Ersten. Es sind die Temperatur, die Elektronendichte und die Emissivität 40 ns (a) und 200 ns (b) nach Initiierung des zweiten Plasmas dargestellt.123
- Abbildung 4-49: Emissivitätsprofile eines orthogonalen Doppelpulsplasmas im Prespark Modus. Zuerst wird ein Plasma in der Luft 1 mm oberhalb der Oberfläche erzeugt, danach auf der Probe. Der zeitliche Abstand betrug 1 μ s. Die im Bild dargestellten Zeiten sind relativ zum zweiten Leaserpuls angegeben. Die Emissivitäten wurden bei N(II) 399.5 nm und Si(II) 412.8 nm bzw. integriert über den gesamten beobachteten Spektralbereich von 395-415 nm dargestellt. Die Spektren in der vierten Reihe entstammen den Punkten, welche in den Bildern der 3. Reihe von außen nach innen markiert sind.125

6.6 Tabellenverzeichnis

| | |
|---|-----|
| Tabelle 3-1: Elementare Zusammensetzung des verwendeten Stahlzylinders, bestimmt mit der Handheld-RFA Niton XL3t von Thermo Scientific. Mit * markierte Elemente sind zu leicht für eine verlässliche Konzentrationsbestimmung und sind deshalb nur als ungefähre Wert anzunehmen. | 46 |
| Tabelle 3-2: Elementare Zusammensetzung der Messingprobe, mit Hilfe der Handheld-RFA Niton XL3t von Thermo Scientific bestimmt..... | 46 |
| Tabelle 4-1: Ergebnisse der Temperatur und Konzentrationsbestimmung mit der Boltzmann Plot Methode im Falle von Gradienten unterschiedlicher Steilheit und unter Verwendung von atomaren (normal) und ionischen Spezies (fett). Die Unsicherheiten ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung nach Gl. 25. Dargestellt sind außerdem die niedrigste und die höchste Temperatur des jeweiligen Temperaturgradienten. | 60 |
| Tabelle 4-2: Ergebnisse der Boltzmann Plot Methode für Konzentrationen und Temperaturen, die unter Verwendung von Linien des jeweils angegeben Elements ermittelt wurden. Fettgedruckte Ergebnisse wurden aus Ionenlinien, normal gedruckte Werte aus Atomlinien gewonnen. Für die Zeiten 400, 600, 800 und 1000 ns wurde dem Plasma die entsprechende Zeit gegeben, sich zu entwickeln und dann ein Schnappschuss der aktuellen Emission gemacht. Für die Zeiträume 400-1000 ns bzw. 600-800 ns wurde ab der Startzeit für jede Nanosekunde ein Spektrum berechnet und anschließend integriert. Das entspricht dem experimentell üblichen Fall, in dem ab einer festgelegten Verzögerungszeit für einen bestimmten Zeitraum gemessen wird. Die Unsicherheiten der Temperaturbestimmung ergeben sich aus der Fehlerfortpflanzung nach Gl. 25 (Abschnitt 2.4.1), die der Konzentrationen nach Gl. 51 (Abschnitt 4.1.1). | 65 |
| Tabelle 4-3: Mit der LIBS++ Software ermittelte Konzentrationen und Temperaturen (für Cu(I)) des dynamisch berechneten Plasmas. | 71 |
| Tabelle 6-1: Linien, welche für die CF-LIBS Evaluierung in Abhängigkeit von der optischen Dichte verwendet wurden. Sie wurden aus der Kurucz Datenbank ¹³⁴ am 16.11.2009 heruntergeladen. Die Selektion nach optischer Dichte erfolgte immer aus der gesamten Datenbank. | 133 |
| Tabelle 6-2: Ausgewählte Spektrallinien für die Untersuchung der Gradientenabhängigkeit von CF-LIBS und zu Erzeugung der Spektren zur Auswertung mit der LIBS++ Software. Der Kurucz Datenbank ¹³⁴ am 12.11.2009 entnommen. | 140 |

| | |
|--|-----|
| Tabelle 6-3: Parameter der Ar(II) Linien, welche für die Diagnostik des Abel invertierten Plasmas in Argon verwendet wurden. Der Kurucz Datenbank ¹³⁴ am 30.3.2012 entnommen..... | 142 |
| Tabelle 6-4: Linienparameter zur Berechnung der Temperatur an Doppelpulsplasmen. Der Kurucz Datenbank ¹³⁴ am 15.5.2012 entnommen... | 142 |

6.7 Literaturverzeichnis

1. Miziolek, A., Palleschi, V., and Schechter, I., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications*. 2006, Cambridge: Cambridge University Press.
2. Winefordner, J., Gornushkin, I., Correll, T., Gibb, E., Smith, B., and Omenetto, N., *Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004(19): p. 1061-1083.
3. Bulajic, D., Corsi, M., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., and Tognoni, E., *A procedure for correcting self-absorption in calibration free-laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta, Part B, 2002. **57**: p. 339-353.
4. Pasquini, C., Cortez, J., Silva, L., and Gonzaga, F., *Laser Induced Breakdown Spectroscopy*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2007. **18**(3): p. 463-512.
5. Lopez-Moreno, C., Palanco, S., Javier Laserna, J., DeLucia Jr, F., Miziolek, A.W., Rose, J., Walters, R.A., and Whitehouse, A.I., *Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2006. **21**(1): p. 55-60.
6. Harmon, R., Remus, J., McMillan, N., McManus, C., Collins, L., Gottfried, J., DeLucia, F., and Miziolek, A., *LIBS analysis of geomaterials: Geochemical fingerprinting for the rapid analysis and discrimination of minerals*. Applied Geochemistry, 2009. **24**: p. 1125-1141.
7. Hoehse, M., Mory, D., Florek, S., Weritz, F., Gornushkin, I., and Panne, U., *A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis*. Spectrochimica Acta, Part B, 2009. **64**(11-12): p. 1219-1227.
8. Cuñat, J., Fortes, F.J., and Laserna, J.J., *Real time and in situ determination of lead in road sediments using a man-portable laser-induced breakdown spectroscopy analyzer*. Analytica Chimica Acta, 2009. **633**(1): p. 38-42.
9. Hoehse, M., Gornushkin, I., Merk, S., and Panne, U., *Assessment of suitability of diode pumped solid state lasers for laser induced breakdown and Raman spectroscopy*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(2): p. 414-424.
10. Sallé, B., Lacour, J.L., Mauchien, P., Fichet, P., Maurice, S., and Manhès, G., *Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere*. Spectrochimica Acta, Part B, 2006. **61**(3): p. 301-313.

11. Angeli, L., Arias, C., Cristoforetti, G., Fabbri, C., Legnaioli, S., Palleschi, V., Radi, G., Salvetti, A., and Tognoni, E., *Spectroscopic Techniques Applied to the Study of Italian Painted Neolithic Potteries*. Laser Chemistry, 2006. **2006**: p. 1-7.
12. Bertolini, A., Carelli, G., Francesconi, F., Francesconi, M., Marchesini, L., Marsili, P., Sorrentino, F., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Pardini, L., and Salvetti, A., *Modi: a new mobile instrument for in situ double-pulse LIBS analysis*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006. **385**: p. 240-247.
13. Ciucci, A., Corsi, M., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., and Tognoni, E., *New Procedure for Quantitative Elemental Analysis by Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Applied Spectroscopy, 1999. **53**(8): p. 960-964.
14. Aguilera, J.A. and Aragón, C., *Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta, Part B, 2007. **62**: p. 378-385.
15. Sun, L. and Yu, H., *Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method*. Talanta, 2009. **79**(2): p. 388-395.
16. Tognoni, E., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., and Palleschi, V., *Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: State of the Art*. Spectrochimica Acta, Part B, 2010. **65**: p. 1-14.
17. DeGiacomo, A., *A novel approach to elemental analysis by Laser Induced Breakdown Spectroscopy based on direct correlation between the electron impact excitation cross section and the optical emission intensity*. Spectrochimica Acta, Part B, 2011. **66**(9–10): p. 661-670.
18. Chen, Z. and Bogaerts, A., *Laser ablation of Cu and plume expansion into 1 atm ambient gas*. Journal of Applied Physics, 2005. **97**: p. 063305.
19. Penczak, J.S., Liu, Y., and Gordon, R.J., *Polarization and fluence dependence of the polarized emission in nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta, Part B, 2011. **66**(2): p. 186-188.
20. Harilal, S.S., Sizyuk, T., Hassanein, A., Campos, D., Hough, P., and Sizyuk, V., *The effect of excitation wavelength on dynamics of laser-produced tin plasma*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**: p. 063306.
21. Gornushkin, I.B., Shabanov, S.V., and Panne, U., *Abel inversion applied to a transient laser induced plasma: implications from plasma modeling*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(7): p. 1457-1465.
22. Gornushkin, I.B., Shabanov, S.V., Merk, S., Tognoni, E., and Panne, U., *Effects of non-uniformity of laser induced plasma on plasma temperature and concentrations determined by the Boltzmann plot method: implications from plasma modeling*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010. **25**(10): p. 1643-1653.

23. Kim, D., Ye, M., and Grigoropoulos, C.P., *Pulsed laser-induced ablation of absorbing liquids and acoustic-transient generation*. Applied Physics A, 1998. **67**: p. 169-181.
24. Yueh, F.-Y., Sharma, R.C., Singh, J.P., Hansheng, Z., and Spencer, W.A., *Evaluation of the potential of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of trace element in liquid*. Journal of the Air and Waste Management Association, 2002. **52**(11): p. 1307-1315.
25. Matiaske, A.M., Gornushkin, I., and Panne, U., *Double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of molten glass*. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2012. **402**(8): p. 2597-2606.
26. Haglund, R.F.J. and Itoh, N., *Electronic Processes in Laser Ablation of Semiconductors and Insulators*, in *Laser Ablation - Principles and Applications*, J.C. Miller, Editor. 1994, Springer-Verlag: Berlin. p. 11-52.
27. Fornarini, L., Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., and Spizzicchino, V., *Calibration analysis of bronze samples by nanosecond laser induced breakdown spectroscopy: A theoretical and experimental approach*. Spectrochimica Acta, Part B, 2005. **60**: p. 1186-1201.
28. Bogaerts, A., Chen, Z., Gijbels, R., and Vertes, A., *Laser ablation for analytical sampling: what can we learn from modeling?* Spectrochimica Acta, Part B, 2003. **58**(11): p. 1867-1893.
29. Cremers, D. and Radziemski, L., *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. 2006, West Sussex: John Wiley & Sons Ltd.
30. Goueguel, C., Laville, S., Vidal, F., Chaker, M., and Sabsabi, M., *Resonant laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of lead traces in copper alloys*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(12): p. 2452-2460.
31. Morgan, C.G., *Laser-induced breakdown of gases*. Reports on Progress in Physics, 1975. **38**(5): p. 621.
32. Hahn, D.W. and Omenetto, N., *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part I: Review of Basic Diagnostics and PlasmaParticle Interactions: Still-Challenging Issues Within the Analytical Plasma Community*. Applied Spectroscopy, 2010. **64**(12): p. 335A-366A.
33. Richter, J., *Radiation of Hot Gases*, in *Plasma Diagnostics*, W. Lochte-Holtgreven, Editor. 1968, North-Holland Publishing Company: Amsterdam. p. 1-64.
34. Aragón, C. and Aguilera, J.A., *Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods*. Spectrochimica Acta, Part B, 2008. **63**(9): p. 893-916.

-
35. Bates, D.R., Kingston, A.E., and McWhirter, R.W.P., *Recombination Between Electrons and Atomic Ions. I. Optically Thin Plasmas*. Proceedings of the Royal Society of London Series A, 1962. **267**(1330): p. 297-312.
 36. Fujimoto, T. and McWhirter, R.W.P., *Validity criteria for local thermodynamic equilibrium in plasma spectroscopy*. Physical Review A: Atomic, Molecular, and Optical Physics, 1990. **42**(11): p. 6588.
 37. Kirchhoff, G., *Ueber das Verhältniß zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht*. Annalen der Physik und Chemie, 1860. **109**: p. 275-301.
 38. Planck, M., *On the Law of Distribution of Energy in the Normal Spectrum*. Annalen der Physik, 1901. **4**: p. 553 ff.
 39. Einstein, A., *Zur Quantentheorie der Strahlung*. Physikalische Gesellschaft Zürich. Mitteilungen, 1916. **18**: p. 47-62.
 40. Traving, G., *Interpretation of Line Broadening and Line Shift*, in *Plasma Diagnostics*, W. Lochte-Holtgreven, Editor. 1968, North-Holland Publishing Company: Amsterdam. p. 66-134.
 41. Salzmann, D., *Atomic Physics in Hot Plasmas*. International Series of Monographs on Physics, ed. J. Birman, S.F. Edwards, R.H. Friend, C.H. Llewellyn Smith, M. Rees, D. Sherrington, and G. Veneziano. 1998, New York: Oxford University Press.
 42. Bengoechea, J., Aguilera, J.A., and Aragón, C., *Application of laser-induced plasma spectroscopy to the measurement of Stark broadening parameters*. Spectrochimica Acta, Part B, 2006. **61**: p. 69-80.
 43. Aguilera, J.A., Aragón, C., and Bengoechea, J., *Spatial Characterization of Laser-Induced Plasmas by Deconvolution of Spatially Resolved Spectra*. Applied Optics, 2003. **42**: p. 5938-5946.
 44. Colón, C., Hatem, G., Verdugo, E., Ruiz, P., and Campos, J., *Measurement of the Stark broadening and shift parameters for several ultraviolet lines of singly ionized aluminum*. Journal of Applied Physics, 1993. **73**: p. 4752-4758.
 45. Zwicker, H., *Evaluation of Plasma Parameters in Optically Thick Plasmas*, in *Plasma Diagnostics*, W. Lochte-Holtgreven, Editor. 1968, North-Holland Publishing Company: Amsterdam. p. 214-249.
 46. Gornushkin, I.B., Anzano, J.M., King, L.A., Smith, B.W., Omenetto, N., and Winefordner, J.D., *Curve of growth methodology applied to laser-induced plasma emission spectroscopy*. Spectrochimica Acta, Part B, 1999. **54**(3-4): p. 491-503.
 47. Gornushkin, I.B., Kazakov, A.Y., Omenetto, N., Smith, B.W., and Winefordner, J.D., *Radiation dynamics of post-breakdown laser induced plasma*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**(4): p. 401-418.

48. Herrera, K.K., Tognoni, E., Gornushkin, I.B., Omenetto, N., Smith, B.W., and Winefordner, J.D., *Comparative study of two standard-free approaches in laser-induced breakdown spectroscopy as applied to the quantitative analysis of aluminum alloy standards under vacuum conditions*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009. **24**(4): p. 426-438.
49. Aydin, Ü., Roth, P., Gehlen, C.D., and Noll, R., *Spectral line selection for time-resolved investigation of laser-induced plasmas by an iterative Boltzmann plot method*. Spectrochimica Acta, Part B, 2008. **63**: p. 1060-1065.
50. Moon, H.-Y., Herrera, K.K., Omenetto, N., Smith, B.W., and Winefordner, J.D., *On the usefulness of a duplicating mirror to evaluate self-absorption effects in laser induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta, Part B, 2009. **64**(7): p. 702-713.
51. Bogaerts, A., Chen, Z., and Autrique, D., *Double pulse laser ablation and laser induced breakdown spectroscopy: A modeling investigation*. Spectrochimica Acta, Part B, 2008. **63**(7): p. 746-754.
52. Capitelli, M., Capitelli, F., and Eletsii, A., *Non-equilibrium and equilibrium problems in laser-induced plasmas*. Spectrochimica Acta, Part B, 2000. **55**(6): p. 559-574.
53. Capitelli, M., Casavola, A., Colonna, G., and DeGiacomo, A., *Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**(3): p. 271-289.
54. DeGiacomo, A., Shakhmatov, V.A., and DePascale, O., *Optical emission spectroscopy and modeling of plasma produced by laser ablation of titanium oxides*. Spectrochimica Acta, Part B, 2001. **56**(6): p. 753-776.
55. Gornushkin, I., Kazakov, A.Y., Omenetto, N., Smith, B.W., and Winefordner, J.D., *Experimental verification of a radiative model of laser-induced plasma expanding into vacuum*. Spectrochimica Acta, Part B, 2005. **60**: p. 215-230.
56. Gornushkin, I., Shabanov, S.V., Omenetto, N., and Winefordner, J.D., *Theoretical modeling of a non-isothermal asymmetric expansion of laser-induced plasma in vacuum*. Journal of Applied Physics, 2006. **100**: p. 073304.
57. Kazakov, A.Y., Gornushkin, I.B., Omenetto, N., Smith, B.W., and Winefordner, J.D., *Radiative model of post-breakdown laser-induced plasma expanding into ambient gas*. Applied Optics, 2006. **45**(12): p. 2810-2820.
58. Le, H.C., Zeitoun, D.E., Parisse, J.D., Sentis, M., and Marine, W., *Modeling of gas dynamics for a laser-generated plasma: Propagation into low-pressure gases*. Physical Review E: Statistical Physics, Plasmas, Fluids, and Related Interdisciplinary Topics, 2000. **62**(3): p. 4152.

-
59. Shabanov, S.V., Gornushkin, I., and Winefordner, J., *Radiation from asymmetric laser-induced plasmas collected by a lens or optical fiber*. Applied Optics, 2008. **47**: p. 1745-1756.
 60. Corana, A., Marchesi, M., Martini, C., and Ridella, S., *Minimizing multimodal functions of continuous variables with the "simulated annealing" algorithm*. ACM Trans. Math. Softw., 1987. **13**(3): p. 262-280.
 61. Kunze, H.-J., *Experimental check of local thermodynamic equilibrium in discharges*. Applied Optics, 1986. **25**(1): p. 13.
 62. Mendys, A., Dzierzega, K., Grabiec, M., Pellerin, S., Pokrzywka, B., Travaille, G., and Bousquet, B., *Investigations of laser-induced plasma in argon by Thomson scattering*. Spectrochimica Acta, Part B, 2011. **66**(9-10): p. 691-697.
 63. Fridman, A., *Plasma Chemistry*. 2008, New York: Cambridge University Press.
 64. Aguilera, J.A. and Aragón, C., *Characterization of a laser-induced plasma by spatially resolved spectroscopy of neutral atom and ion emissions. Comparison of local and spatially integrated measurements*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**: p. 1861-1876.
 65. Aragón, C. and Aguilera, J.A., *Determination of the local electron number density in laser-induced plasmas by Stark-broadened profiles of spectral lines Comparative results from H(α), Fe I and Si II lines*. Spectrochimica Acta, Part B, 2010. **65**(5): p. 395-400.
 66. Griem, H., *Stark Broadening of Isolated Spectral Lines from Heavy Elements in a Plasma*. Physical Review, 1962. **128**(2): p. 515-523.
 67. Griem, H., *Spectral Line Broadening by Plasmas*. 1974, New York: Academic Press.
 68. Griem, H., Baranger, M., Kolb, A., and Oertel, G., *Stark Broadening of Neutral Helium Lines in a Plasma*. Physical Review, 1962. **125**(1): p. 177-195.
 69. Bengoechea, J., Aragón, C., and Aguilera, J.A., *Asymmetric Stark broadening of the FeI 538.34 nm emission line in a laser induced plasma*. Spectrochimica Acta, Part B, 2005. **60**: p. 897-904.
 70. Freudenstein, S. and Cooper, J., *Stark Broadening of FeI 5383Å*. Astron. Astrophys., 1979. **71**: p. 283-288.
 71. Pellerin, S., Musiol, K., and Chapelle, J., *Measurement of atomic parameters of singly ionized argon lines—III. Stark broadening parameters*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1997. **57**(3): p. 377-393.
 72. Konjević, N. and Wiese, W.L., *Experimental Stark Widths and Shifts for Spectral Lines of Neutral and Ionized Atoms*. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1990. **19**(6): p. 1307-1385.

73. Lochte-Holtgreven, W., *Evaluation of Plasma Parameters*, in *Plasma Diagnostics*, W. Lochte-Holtgreven, Editor. 1968, North-Holland Publishing Company: Amsterdam. p. 135-213.
74. DeJager, C., *Asymptotic Widening Parameters for the Hydrogen Lines*. Annales d'Astrophysique, 1960. **23**: p. 889.
75. Stehlé, C. and Hutchetou, R., *Extensive tabulations of Stark broadened hydrogen line profiles*. Astronomy & Astrophysics Supplement Series, 1999. **140**: p. 93-97.
76. Griem, H., Kolb, A., and Shen, K., *Stark Broadening of Hydrogen Lines in a Plasma*. Physical Review, 1959. **116**(1): p. 4-16.
77. Griem, H. and Shen, K., *Stark Broadening of Hydrogenic Ion Lines in a Plasma*. Physical Review, 1961. **122**(5): p. 1490-1496.
78. El Sherbini, A.M., Hegazy, H., and El Sherbini, T.M., *Measurement of electron density utilizing the H α -line from laser produced plasma in air*. Spectrochimica Acta, Part B, 2006. **61**: p. 532-539.
79. Fabre, C., Maurice, S., Cousin, A., Wiens, R.C., Forni, O., Sautter, V., and Guillaume, D., *Onboard calibration igneous targets for the Mars Science Laboratory Curiosity rover and the Chemistry Camera laser induced breakdown spectroscopy instrument*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2011. **66**(3-4): p. 280-289.
80. Sallé, B., Lacour, J.L., Mauchien, P., Fichet, P., Maurice, S., and Manhès, G., *Comparative study of different methodologies for quantitative rock analysis by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in a simulated Martian atmosphere*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 2006. **61**(3): p. 301-313.
81. Panne, U., Haisch, C., Clara, M., and Niessner, R., *Analysis of glass and glass melts during the vitrification process of fly and bottom ashes by laser-induced plasma spectroscopy. Part I: Normalization and plasma diagnostics*. Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy, 1998. **53**(14): p. 1957-1968.
82. Chaléard, C., Mauchien, P., Andre, N., Uebbing, J., L. Lacour, J., and Geertsen, C., *Correction of Matrix Effects in Quantitative Elemental Analysis With Laser Ablation Optical Emission Spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1997. **12**(2): p. 183-188.
83. Xu, L., Bulatov, V., Gridin, V.V., and Schechter, I., *Absolute analysis of particulate materials by laser-induced breakdown spectroscopy*. Analytical Chemistry, 1997. **69**(11): p. 2103-2108.
84. Kaiser, H., *Foundations for the Critical Discussion of Analytical Methods*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 1978. **33**(9): p. 551-576.

-
85. Ciucci, A., Palleschi, V., Rastelli, S., Salvetti, A., Singh, D.P., and Tognoni, E., *CF-LIPS: A new approach to LIPS spectra analysis*. Laser and Particle Beams, 1999. **17**: p. 793-797.
 86. Aguilera, J.A., Aragón, C., Cristoforetti, G., and Tognoni, E., *Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma*. Spectrochimica Acta, Part B, 2009. **64**: p. 685-689.
 87. Yaroshchuk, P., Body, D., Morrison, R.J.S., and Chadwick, B.L., *A semi-quantitative standard-less analysis method for laser-induced breakdown spectroscopy*. Spectrochimica Acta, Part B, 2006. **61**(2): p. 200-209.
 88. Babushok, V., DeLucia, F.J., Gottfried, J., Munson, C., and Miziolek, A., *Double pulse laser ablation and plasma: Laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement*. Spectrochimica Acta, Part B, 2006. **61**: p. 999-1014.
 89. Chan, S.Y. and Cheung, N.H., *Analysis of Solids by Laser Ablation and Resonance-Enhanced Laser-Induced Plasma Spectroscopy*. Analytical Chemistry, 2000. **72**(9): p. 2087-2092.
 90. DeGiacomo, A., Dell'Aglio, M., Bruno, D., Gaudioso, R., and DePascale, O., *Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples*. Spectrochimica Acta, Part B, 2008. **63**: p. 805-816.
 91. Galbács, G., Budavári, V., and Geretovszky, Z., *Multi-pulse laser-induced plasma spectroscopy using a single laser source and a compact spectrometer*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2005. **20**(9): p. 974-980.
 92. Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., and Vallebona, C., *Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils*. Applied Geochemistry, 2006. **21**(5): p. 748-755.
 93. Sattmann, R., Sturm, V., and Noll, R., *Laser-induced breakdown spectroscopy of steel samples using multiple Q-switch Nd:YAG laser pulses*. Journal of Physics D: Applied Physics, 1995(10): p. 2181-2187.
 94. Corsi, M., Cristoforetti, G., Giuffrida, M., Hidalgo, M., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., and Vallebona, C., *Three-dimensional analysis of laser induced plasmas in single and double pulse configuration*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**: p. 723-735.
 95. Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., and Tognoni, E., *Influence of ambient gas pressure on laser-induced breakdown spectroscopy technique in the parallel double-pulse configuration*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**(12): p. 1907-1917.

96. DeGiacomo, A., Dell'Aglio, M., Colao, F., and Fantoni, R., *Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach*. Spectrochimica Acta, Part B, 2004. **59**(9): p. 1431-1438.
97. DeGiacomo, A., Dell'Aglio, M., Colao, F., Fantoni, R., and Lazic, V., *Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples*. Applied Surface Science, 2005. **247**(1-4): p. 157-162.
98. Gautier, C., Fichet, P., Menut, D., Lacour, J.-L., L'Hermite, D., and Dubessy, J., *Quantification of the intensity enhancements for the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the orthogonal beam geometry*. Spectrochimica Acta, Part B, 2005. **60**: p. 265-276.
99. Cristoforetti, G., *Orthogonal Double-pulse versus Single-pulse laser ablation at different air pressures: A comparison of the mass removal mechanisms*. Spectrochimica Acta, Part B, 2009. **64**: p. 26-34.
100. Abel, N.H., *Auflösung einer mechanischen Aufgabe*. Journal für die reine und angewandte Mathematik, 1826. **1**: p. 153-157.
101. Nestor, O.H. and Olsen, H.N., *Numerical Methods for Reducing Line and Surface Probe Data*. SIAM Review, 1960. **2**(3): p. 200-207.
102. Sacks, R.D. and Walters, J.P., *Short-time, spatially-resolved radiation processes in a high-voltage spark discharge*. Analytical Chemistry, 1970. **42**(1): p. 61-84.
103. Olesik, J.W. and Hieftje, G.M., *Optical imaging spectrometers*. Analytical Chemistry, 1985. **57**(11): p. 2049-2055.
104. Monnig, C.A., Gebhart, B.D., Marshall, K.A., and Hieftje, G.M., *Tomographic image reconstruction techniques for spectroscopic sources - II. Instrumentation*. Spectrochimica Acta, Part B, 1990. **45**(3): p. 261-270.
105. Blades, M.W. and Horlick, G., *Photodiode Array Measurement System for Implementing Abel Inversions on Emission from an Inductively Coupled Plasma*. Appl. Spectrosc., 1980. **34**(6): p. 696-699.
106. Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Tognoni, E., and Tomassini, P., *Reconstruction of laser-induced plasma spectral emissivity in non-axisymmetric conditions*. Spectrochimica Acta, Part B, 2005. **60**(7-8): p. 888-896.
107. Ma, X.F. and Takeda, T., *Asymmetric Abel inversion by neural network for reconstruction of plasma density distribution*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 2002. **492**(1-2): p. 178-189.
108. Monnig, C.A., Marshall, K.A., Rayson, G.D., and Hieftje, G.M., *Tomographic image reconstruction techniques for spectroscopic sources - I. Theory and computer simulations*. Spectrochimica Acta, Part B, 1988. **43**(9-11): p. 1217-1233.

-
109. Corsi, M., Cristoforetti, G., Hidalgo, M., Iriarte, D., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., and Tognoni, E., *Temporal and Spatial Evolution of a Laser-Induced Plasma from a Steel Target*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(6): p. 715-721.
110. Álvarez, R., Rodero, A., and Quintero, M.C., *An Abel inversion method for radially resolved measurements in the axial injection torch*. Spectrochimica Acta, Part B, 2002. **57**: p. 1665-1680.
111. Hadamard, J., *Sur les problèmes aux dérivées partielles et leur signification physique*. Princeton University Bulletin, 1902. **13**: p. 49-52.
112. Dasch, C.J., *One-dimensional tomography: a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods*. Appl. Opt., 1992. **31**(8): p. 1146-1152.
113. Smith, C.E., *A Theorem of Abel and Its Application to the Development of a Function in Terms of Bessel's Functions*. Transactions of the American Mathematical Society, 1907. **8**: p. 92-106.
114. Algeo, J.D. and Denton, M.B., *On the Use of the Inverted Abel Integral for Evaluating Spectroscopic Sources*. Applied Spectroscopy, 1981. **35**(1): p. 35-42.
115. Radon, J., *Über die Bestimmung von Funktionen durch ihre Integralwerte längs gewisser Mannigfaltigkeiten*. Berichte Sächsische Akademie der Wissenschaften, 1917. **69**: p. 262-277.
116. Sesì, N.N., Hanselman, D.S., Galley, P., Horner, J., Huang, M., and Hieftje, G.M., *An imaging-based instrument for fundamental plasma studies*. Spectrochimica Acta, Part B, 1997. **52**(1): p. 83-102.
117. Gilabert, G., Lu, G., and Yan, Y., *Three dimensional visualisation and reconstruction of the luminosity distribution of a flame using digital imaging techniques*. Journal of Physics: Conference Series, 2005. **15**(1): p. 167-171.
118. Yan, Z., Liang, Q., Guo, Q., Yu, G., and Yu, Z., *Experimental investigations on temperature distributions of flame sections in a bench-scale opposed multi-burner gasifier*. Applied Energy, 2009. **86**(7-8): p. 1359-1364.
119. Goode, S.R. and Emily, J.N., *Measuring the spatial distribution of properties and species in microwave-induced helium plasmas*. Spectrochimica Acta, Part B, 1994. **49**(1): p. 31-45.
120. Hlína, J., Chvála, F., Šonský, J., and Gruber, J., *Multi-directional optical diagnostics of thermal plasma jets*. Measurement Science and Technology, 2008. **19**(1): p. 015407 (6pp).
121. Makabe, T. and Petrović, Z.L., *Development of optical computerized tomography in capacitively coupled plasmas and inductively coupled plasmas for plasma etching*. Applied Surface Science, 2002. **192**(1-4): p. 88-114.

122. Miyoshi, Y., Petrović, Z., and Makabe, T., *Optical computerized tomography of the E-H transition in inductively coupled plasmas in Ar and Ar-CF 4 mixtures*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2002. **35**(5): p. 454-461.
123. Amer, E., Gren, P., and Sjö Dahl, M., *Laser-ablation-induced refractive index fields studied using pulsed digital holographic interferometry*. Optics and Lasers in Engineering, 2009. **47**(7-8): p. 793-799.
124. Merk, S., Shabanov, S.V., Gornushkin, I.B., and Panne, U., *Laser-induced plasma tomography by the Radon transform*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2011. **26**(12): p. 2483-2492.
125. Taylor, T. and Lupton, L.R., *Resolution, artifacts and the design of computed tomography systems*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A, 1986. **242**(3): p. 603-609.
126. Hsieh, J., *Computed Tomography: Principles, Design, Artifacts and Recent Advantages*. 2003, Bellingham: SPIE - The International Society for Optical Engineering.
127. Ramachandran, G.N. and Lakshminarayanan, A.V., *Three-dimensional Reconstruction from Radiographs and Electron Micrographs: Application of Convolutions instead of Fourier Transforms*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 1971. **68**(9): p. 2236-2240.
128. Chang, T. and Herman, G.T., *A Scientific Study of Filter Selection for a Fan-Beam Convolution Reconstruction Algorithm*. SIAM Journal on Applied Mathematics, 1980. **39**(1): p. 83-105.
129. Savitzky, A. and Golay, M.J.E., *Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures*. Analytical Chemistry, 1964. **36**(8): p. 1627-1639.
130. Reinsch, C., *Smoothing by spline functions*. Numerische Mathematik, 1967. **10**(3): p. 177-183.
131. Gan, F., Ruan, G., and Mo, J., *Baseline correction by improved iterative polynomial fitting with automatic threshold*. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2006. **82**: p. 59-65.
132. Gornushkin, I.B., Eagan, P.E., Novikov, A.B., Smith, B.W., and Winefordner, J.D., *Automatic Correction of Continuum Background in Laser-Induced Breakdown and Raman Spectrometry*. Applied Spectroscopy, 2003. **57**(2): p. 197-207.
133. Kessler, W., *Multivariate Datenanalyse für die Pharma-, Bio-, und Prozessanalytik*. 2007, Weinheim: Wiley-VCH.
134. Smith, P., Heise, C., Esmond, J., and Kurucz, R. *Atomic spectral line database*. Available from: <http://www.pmp.uni-hannover.de/cgi-bin/ssi/test/kurucz/sekur.html>.

-
135. Drawin, H.W. and Felenbok, P., *Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium*. 1965, Paris: Gauthier-Villars.
136. Tognoni, E., Cristoforetti, G., Legnaioli, S., Palleschi, V., Salvetti, A., Mueller, M., Panne, U., and Gornushkin, I., *A numerical study of expected accuracy and precision in Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma*. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2007. **62**(12): p. 1287-1302.
137. Sanchez-Bajo, F. and Cumbreira, F.L., *The Use of the Pseudo-Voigt Function in the Variance Method of X-ray Line-Broadening Analysis*. *Journal of Applied Crystallography*, 1997. **30**(4): p. 427-430.
138. Bel'kov, M.V., Burakov, V.S., Kiris, V.V., Kozhukh, N.M., and Raikov, S.N., *Spectral standard-free microanalysis of gold alloys*. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2005. **72**(3): p. 376-381.
139. Burakov, V.S., Kiris, V.V., Naumenkov, P.A., and Raikov, S.N., *Calibration-free laser spectral analysis of glasses and copper alloys*. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2004. **71**: p. 740-746.
140. Burakov, V.S. and Raikov, S.N., *Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy*. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2007. **62**: p. 217-223.
141. Colao, F., Fantoni, R., Lazic, V., Paolini, A., Fabbri, C., Ori, G.G., Marinangeli, L., and Baliva, A., *Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues*. *Planetary and Space Science*, 2004. **52**: p. 117-123.
142. Herrera, K., Tognoni, E., Omenetto, N., Smith, B., and Winefordner, J., *Semi-quantitative analysis of metal alloys, brass and soil samples by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: recent results and considerations*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009. **24**: p. 413-425.
143. Griem, H.R., *Plasma Spectroscopy*. 1964: McGraw-Hill.
144. Grötschel, M., Lovász, L., and Schrijver, A., *Geometric algorithms and combinatorial optimization*. 1988, Berlin: Springer-Verlag.
145. Belford, R.L. and Strehlow, R.A., *Shock Tube Technique in Chemical Kinetics*. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1969. **20**(1): p. 247-272.
146. Noll, R., Sattmann, R., Sturm, V., and Winkelmann, S., *Space- and time-resolved dynamics of plasmas generated by laser double pulses interacting with metallic samples*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004. **19**: p. 419-428.
147. Moreno, I., Paez, G., and Strojnik, M., *Polarization transforming properties of Dove prisms*. *Optics Communications*, 2003. **220**(4-6): p. 257-268.

148. Blades, M.W., *Asymmetric Abel Inversions on Inductively Coupled Plasma Spatial Emission Profiles Collected from a Photodiode Array*. Appl. Spectrosc., 1983. **37**(4): p. 371-375.
149. Engelhard, C., Chan, G.C.Y., Gamez, G., Buscher, W., and Hieftje, G.M., *Plasma diagnostic on a low-flow plasma for inductively coupled plasma optical emission spectrometry*. Spectrochimica Acta, Part B, 2008. **63**(6): p. 619-629.
150. Kurganov, A. and Levy, D., *A Third-Order Semidiscrete Central Scheme for Conservation Laws and Convection-Diffusion Equations*. SIAM Journal on Scientific Computing, 2000. **22**(4): p. 1461-1488.
151. Kurganov, A. and Tadmor, E., *New High-Resolution Central Schemes for Nonlinear Conservation Laws and Convection-Diffusion Equations*. Journal of Computational Physics, 2000. **160**(1): p. 241-282.
152. Mao, X., Zeng, X., Wen, S.-B., and Russo, R.E., *Time-resolved plasma properties for double pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of silicon*. Spectrochimica Acta, Part B, 2005. **60**(7-8): p. 960-967.